

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

CENTRO INTERDIPARTIMENTALE DI RICERCA "AMBIENTE" (C.I.R.AM.)

TESI DI DOTTORATO
IN
VALUTAZIONE E MITIGAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE
Indirizzo
RISCHI ANTROPICI

XVII CICLO

DOTTORATO IN CO-TUTELA ITALO-FRANCESE CON L'UNIVERSITÀ DI POITIERS

DISTRIBUZIONE E BIODISPONIBILITÀ DI METALLI IN
TRACCIA IN SUOLI E SEDIMENTI DELLA VALLE DEL
TORRENTE SOLOFRANA (ITALIA MERIDIONALE)

Candidato: Dott.ssa Mariavittoria Zampella

Tutore: Ch.ma Prof.ssa Paola Adamo

Coordinatore: Ch.mo Prof. Lucio Lirer

A.A. 2002-2005

INDICE

1.	INTRODUZIONE	Pag. 6
1.1	SUOLO ED INQUINAMENTO	» 6
1.1.1	Il suolo	» 6
1.1.2.	Elementi in traccia nel suolo	» 7
1.1.2.1.	<i>Origine</i>	» 7
1.1.2.2.	<i>Contenuto</i>	» 11
1.1.2.3.	<i>Forme</i>	» 12
1.1.2.4.	<i>Mobilità e disponibilità biologica</i>	» 14
1.2.	CICLO DI LAVORAZIONE DELLE PELLI ED IMPATTO AMBIENTALE DEL PROCESSO PRODUTTIVO	» 19
1.2.1.	Lavorazioni di riviera	» 19
1.2.2.	Lavorazioni di concia	» 21
1.2.3.	Lavorazioni di tintura	» 23
1.2.4.	Lavorazioni di rifinizione	» 24
1.3.	LEGISLAZIONE NAZIONALE ED EUROPEA PER LA SALVAGUARDIA DI SUOLI E SEDIMENTI DALL'INQUINAMENTO DA ELEMENTI IN TRACCIA	» 28
1.4.	MONITORAGGIO DELL'INQUINAMENTO DA ELEMENTI IN TRACCIA DI SUOLI E SEDIMENTI	» 32
1.4.1.	Metodologie di speciazione	» 32
1.4.2.	Test ecotossicologici	» 34
2.	L'AREA DI STUDIO: LA VALLE DEL TORRENTE SOLOFRANA	» 37
2.1	CARATTERISTICHE GEOGRAFICHE	» 37
2.2	CARATTERISTICHE CLIMATICHE	» 37
2.3	CARATTERISTICHE GEOLOGICHE	» 41
2.4	CARATTERISTICHE PEDOLOGICHE	» 43

2.5	CARATTERISTICHE IDROLOGICHE ED IDROGEOLOGICHE	»	44
2.6	USO DEL SUOLO	»	46
2.7	LA SITUAZIONE ATTUALE DI DEGRADO AMBIENTALE	»	46
3.	SCOPO DEL LAVORO	»	50
4.	MATERIALI E METODI	»	51
4.1	SUOLI E SEDIMENTI OGGETTO DI STUDIO	»	51
4.1.1	Effetto delle esondazioni del torrente Solofrana sul contenuto di elementi in traccia dei suoli	»	51
4.1.2	Contenuto e forme chimiche di elementi in traccia in sedimenti prelevati lungo il corso del torrente Solofrana	»	55
4.1.3	Caratterizzazione delle frazioni granulometriche fini di suoli e sedimenti fluviali della valle del torrente Solofrana	»	55
4.1.4	Esperimenti di aggiunta al suolo di Cr e Zn	»	63
4.2	METODOLOGIE ANALITICHE	»	64
4.2.1	Proprietà chimiche e chimico-fisiche di suoli e sedimenti	»	64
4.2.2	Contenuto totale di elementi in traccia	»	65
4.2.3	Differenziazione e quantificazione delle forme geochemiche degli elementi in traccia	»	65
4.2.4	Dissoluzioni selettive	»	65
4.2.4.1	<i>Estrazioni in ammonio ossalato acido</i>	»	65
4.2.4.2	<i>Estrazioni in Na-ditionito-citrato e in Na-ditionito-citrato-bicarbonato (DCB)</i>	»	65
4.2.4.3	<i>Estrazioni in ammonio acetato</i>	»	66
4.2.5	Preparazione delle sezioni sottili ed osservazioni al microscopio ottico	»	66
4.2.6	Separazione delle frazioni granulometriche $\varnothing < 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$	»	66
4.2.7	Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)	»	67
4.2.8	Analisi spettrometrica ad infrarossi (FT-IR)	»	68
4.2.9	Analisi mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC)	»	68

4.2.10	Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di energia (SEM/EDS)	»	68
4.2.11	Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda (SEM/WDS)	»	68
4.2.12	Proprietà chimiche della fase liquida del suolo	»	69
4.2.13	Contenuto totale di zinco in fase liquida	»	69
4.2.14	Contenuto di Zn^{2+} in fase liquida	»	69
4.2.15	Test ecotossicologico col batterio <i>Escherichia coli</i> HB101 pUCD607..	»	70
4.2.16	Analisi statistiche	»	70
5.	RISULTATI E DISCUSSIONE	»	71
5.1	EFFETTO DELLE ESONDAZIONI DEL TORRENTE SOLOFRANA SUL CONTENUTO DI ELEMENTI IN TRACCIA DEI SUOLI	»	71
5.1.1	Proprietà fisiche e chimiche del suolo	»	71
5.1.2	Contenuto totale di elementi in traccia	»	74
5.1.3	Differenziazione e quantificazione delle forme geochemiche degli elementi in traccia	»	77
5.2	CONTENUTO E FORME CHIMICHE DI ELEMENTI IN TRACCIA IN SEDIMENTI PRELEVATI LUNGO IL CORSO DEL TORRENTE SOLOFRANA	»	83
5.2.1	Proprietà fisiche, chimiche e mineralogiche dei sedimenti	»	83
5.2.2	Contenuto totale e forme geochemiche degli elementi in traccia	»	87
5.3	CARATTERIZZAZIONE DELLE FRAZIONI GRANULOMETRICHE FINI DI SUOLI E SEDIMENTI FLUVIALI DELLA VALLE DEL TORRENTE SOLOFRANA	»	94
5.3.1	Indagini microscopiche (OM), submicroscopiche (SEM) e microanalitiche (EDS, WDS) su sezioni sottili di campioni indisturbati	»	94
5.3.1.1	<i>Osservazioni al microscopio ottico</i>	»	94
5.3.1.2	<i>Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di energia (SEM/EDS)</i>	»	100
5.3.1.3	<i>Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda (SEM/WDS)</i>	»	102
5.3.2	Indagini su frazioni granulometriche fini ($\varnothing < 2.0 \mu m$ e $\varnothing < 0.1 \mu m$) separate da suoli e sedimenti	»	108
5.3.2.1	<i>Dissoluzioni selettive</i>	»	108

5.3.2.2	<i>Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD).....</i>	» 111
5.3.2.3	<i>Analisi spettrometrica FT-IR</i>	» 150
5.3.2.4	<i>Analisi termica per calorimetria a scansione differenziale (DSC)</i>	» 152
5.3.2.5	<i>Indagini submicroscopiche e microanalitiche (SEM/WDS)</i>	» 157
5.4	ESPERIMENTI DI AGGIUNTA AL SUOLO DI Cr E Zn	» 173
5.4.1	Esperimento di aggiunta al suolo di Cr	» 173
5.4.2	Esperimento di aggiunta al suolo di Zn	» 178
5.4.2.1	<i>Forme geochimiche di Zn, Cu e Cr prima e dopo le aggiunte di Zn al suolo</i>	» 178
5.4.2.2	<i>Composizione chimica della fase liquida del suolo prima e dopo le aggiunte di Zn</i>	» 182
5.4.2.3	<i>Disponibilità biologica dello Zn in soluzione</i>	» 184
6.	CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	» 187
	BIBLIOGRAFIA	» 190

1. INTRODUZIONE

1.1 SUOLO ED INQUINAMENTO

1.1.1 Il suolo

Dare una breve ed esauriente definizione del suolo è reso difficile dalla complessità dei fenomeni, dalla molteplicità dei meccanismi, dalla variabilità delle azioni e delle trasformazioni che ne caratterizzano la genesi, dal dinamismo che, influenzato dalle condizioni dell'ambiente, porta alla realizzazione di nuovi equilibri, alla sintesi ed alla distruzione di diversi prodotti di neoformazione.

Discipline diverse, in base all'interesse peculiare e specifico del proprio campo di studi, propongono definizioni di suolo differenti. Ad esempio, per la chimica agraria, il suolo è un sistema disperso plurifasico, costituito dallo strato superficiale roccioso alterato della crosta terrestre, le cui fasi (solida, liquida e gassosa) concorrono a conferire ad esso la capacità di mantenere la vita vegetale, con possibilità di produzione economicamente redditizia; per la scienza del suolo, esso è il prodotto della trasformazione di sostanze minerali ed organiche, operata da fattori ambientali attivi per lungo periodo di tempo sulla superficie della Terra, caratterizzato da specifica organizzazione e morfologia, capace di provvedere allo sviluppo delle piante superiori e, conseguentemente, di assicurare la vita all'uomo e agli animali.

Il suolo può essere considerato un sistema aperto, formatosi per attività di numerosissimi processi fisici, chimici e biologici, i quali, agendo contemporaneamente o in sequenza, hanno operato sinergicamente o in opposizione.

Il suolo è costituito da tre fasi:

- ✓ la *fase solida*, definita dalla presenza di componenti inorganici (frammenti di rocce, minerali primari e secondari, costituenti amorfi) (~45%) ed organici (residui vegetali ed animali più o meno decomposti, biomassa, sostanze umiche di neogenesi) (~7%);
- ✓ la *fase liquida*, rappresentata dall'acqua, in cui sono disciolte sostanze inorganiche ed organiche, o sono dispersi, in sospensione, colloidi di varia natura (~23%);
- ✓ la *fase gassosa*, miscela di gas e vapori, di composizione analoga a quella atmosferica, ma caratterizzata da un più elevato contenuto di vapore acqueo e di anidride carbonica (~25%).

La crescita delle piante è determinata essenzialmente dalle proprietà fisiche e chimiche del suolo. Le proprietà fisiche assicurano: le condizioni idonee a sostenere i vegetali; l'ambiente adatto a consentire lo svolgimento ottimale delle attività fisiologiche delle radici; le caratteristiche necessarie a trattenere l'acqua, evitando nel contempo il ristagno, e a consentire una buona aerazione. Le proprietà chimiche definiscono la concentrazione dei nutrienti e le condizioni che ne consentono la disponibilità per le piante (Violante, 2002).

1.1.2. Elementi in traccia nel suolo

1.1.2.1. *Origine*

Gli elementi in traccia presenti nel suolo possono avere origine diversa. Gli elementi di origine litogenica sono quelli che derivano direttamente dalla litosfera (roccia madre). Gli elementi di origine pedogenica derivano anch'essi dalla litosfera, ma la loro concentrazione e distribuzione nei diversi orizzonti e tra le diverse particelle del suolo sono il risultato dei processi di pedogenesi. In entrambi i casi, si parla comunemente di elementi in traccia di origine naturale, per distinguerli da quelli di origine antropogenica. Questi ultimi arrivano al suolo, direttamente o indirettamente, in seguito ad attività umane (Kabata-Pendias, 2001).

Gli elementi in traccia di origine naturale, come già accennato, derivano dal substrato roccioso da cui si è formato il suolo. Essi sono presenti nelle strutture cristalline dei minerali primari, in cui sono stati incorporati durante il processo di cristallizzazione, in seguito a sostituzioni isomorfe con altri ioni. Tali sostituzioni possono avvenire quando l'elemento in traccia e lo ione sostituito presentano una differenza di raggio ionico inferiore al 15% ed una differenza di carica ionica non superiore ad un'unità (Alloway, 1995.b). Un tipico esempio di tale somiglianza è quello del Ni, che può sostituire il Mg nelle olivine e nei pirosseni (Riffaldi e Levi-Minzi, 1989). Il substrato pedogenetico del suolo è costituito principalmente da rocce sedimentarie, che derivano dalla litificazione di sedimenti di minerali primari, di minerali secondari, come le argille, e di precipitati chimici, come il CaCO_3 . Il contenuto di elementi in traccia delle rocce sedimentarie dipende dalla mineralogia e dalle proprietà adsorbenti dei minerali che le costituiscono e, inoltre, dalla concentrazione degli elementi stessi nelle acque in cui i sedimenti sono stati depositati (Alloway, 1995.b). In genere, le argille presentano un contenuto di elementi in traccia relativamente alto, a causa della loro elevata capacità di adsorbire ioni metallici, mentre le sabbie

sono povere di tali elementi, in quanto costituite prevalentemente da cristalli di quarzo, che non hanno elementi in traccia e presentano una scarsa capacità di adsorbimento degli ioni metallici (Alloway, 1995.b). I suoli costituiti su substrato pedogenetico di origine vulcanica presentano un contenuto naturale di metalli pesanti più alto della media. I fenomeni di contaminazione causati da metalli originati dal substrato, in grado di produrre danni biologici, sono in genere limitati ad aree ristrette. In tali aree, essi sono definiti “inquinanti geochimici” (Riffaldi e Levi-Minzi, 1989).

Le principali fonti antropogeniche di elementi in traccia sono (Alloway, 1995.b):

- attività di estrazione dei metalli;
- impiego di materiali utilizzati in agricoltura;
- uso di combustibili fossili;
- attività di industrie metallurgiche e siderurgiche;
- attività di industrie chimiche;
- funzionamento di centrali elettriche;
- smaltimento dei rifiuti;
- accumulo di residui di esercitazioni militari e guerre.

L'inquinamento da elementi in traccia derivanti da attività estrattive di metalli riguarda soprattutto le aree dove tali attività erano molto praticate nei secoli scorsi, quando le tecniche di estrazione erano poco efficienti ed i residui contenevano quantità relativamente alte di elementi in traccia. Il trasporto dei materiali di risulta, operato dal vento e dall'acqua, ha, inoltre, causato la contaminazione anche dei suoli delle aree limitrofe.

Le pratiche agricole costituiscono una fonte rilevante di contaminazione diffusa da elementi in traccia dei suoli, soprattutto nelle regioni ad agricoltura intensiva. L'inquinamento di origine agricola deriva, prevalentemente, dall'uso di (MAFF, 1986):

- fertilizzanti, in cui, in particolare, sono presenti come impurità: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn;

- fanghi di depurazione: soprattutto Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, ma anche molti altri elementi;
- letame proveniente da allevamenti zootecnici intensivi: Cu, As, Zn;
- pesticidi: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn;
- composts: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn;
- disseccanti: As;
- agenti protettivi del legno: As, Cu, Cr;
- acque irrigue contaminate.

Tra quelle elencate, le principali fonti di contaminazione di suoli e sedimenti sono costituite dai concimi fosfatici, dai composts e dai fanghi di depurazione.

L'uso di combustibili fossili è causa di dispersione di elementi in traccia, quali Pb, Cd, Cr, Zn, As, Sb, Se, Cu, Mn, U e V in aree molto vaste. Durante la combustione, i metalli accumulati in carbone e petrolio vengono emessi nell'ambiente, o accumulati nelle ceneri, contribuendo alla contaminazione di suoli, sedimenti ed acque.

Le industrie metallurgiche e siderurgiche possono contribuire all'inquinamento del suolo mediante:

- emissione di aerosol e fumi, che, trasportati dai venti, possono depositarsi sul suolo o sulla vegetazione, anche a grandi distanze dalla fonte di emissione;
- produzione di acque di scarico contaminate;
- creazione di aree di deposito dei rifiuti, dove i metalli, in seguito a processi di corrosione e lisciviazione, possono trasferirsi negli orizzonti profondi dei suoli.

Un gran numero di elementi in traccia è utilizzato per la fabbricazione di semiconduttori, cavi ed altre componenti dei sistemi elettrici: Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Cr, Se, Co, Mo, Hg, As (MAFF, 1986). Essi possono causare inquinamento, quando vengono in contatto con il suolo.

Altre importanti fonti di inquinamento del suolo da elementi in traccia derivano dalla produzione e dallo smaltimento dei seguenti prodotti industriali (MAFF, 1986):

- pile: Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg;
- pitture e vernici: Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co;
- catalizzatori: Pt, Sb, Ru, Ni, Mo;
- stabilizzatori di polimeri sintetici: Cd, Zn, Sn, Pb;
- materiali impiegati nei processi di stampa e grafica: Pb, Se, Cd, Zn, Cr, Ba;
- additivi di combustibili e lubrificanti: Pb, Mo.

Lo smaltimento di rifiuti urbani ed industriali può contribuire in diversi modi all'inquinamento da metalli in traccia. I rifiuti solidi urbani, se non vengono gestiti in maniera appropriata, possono contribuire all'inquinamento del suolo, delle acque di falda e di quelle di superficie con svariati elementi, tra cui Cd, Cu, Pb, Sn e Zn (Alloway, 1995.b). Nelle discariche, di solito, sono presenti elevate concentrazioni di Cl⁻, per cui molti metalli possono trovarsi sotto forma di complessi clorurati, che vengono adsorbiti meno facilmente di altre forme e sono più mobili. L'uso di inceneritori, privi di sistemi di controllo e di sicurezza appropriati, può comportare l'emissione di elementi in traccia nell'atmosfera sotto forma di aerosol.

Anche l'uso di armi è fonte di contaminazione del suolo, basti pensare al Pb e ad altri elementi in traccia contenuti nelle pallottole, al Cu ed allo Zn presenti nelle cartucce, all'U impoverito usato nelle mine anticarro.

Un importante mezzo di trasporto di elementi in traccia di varia origine, che può comportare la contaminazione di suoli lontani centinaia di km dai luoghi di emissione è l'atmosfera. Gli elementi si trovano nell'aria sotto forma di aerosol, con dimensioni comprese tra 5 nm e 20 µm e restano sospesi nell'aria per un periodo di tempo che va, in media, dai 10 ai 30 giorni (Bowen, 1979). Sebbene un'elevata quantità di elementi in traccia depositatisi sul suolo dall'atmosfera sia di origine antropica, consistente è anche il trasporto dei prodotti delle eruzioni vulcaniche.

In seguito all'apporto di elementi in traccia di varia natura, il contenuto totale nel suolo risulta molto variabile da zona a zona.

1.1.2.2. *Contenuto*

Il contenuto totale di elementi in traccia nel suolo è il risultato della decomposizione del substrato pedogenetico e degli apporti esterni.

Gli aspetti della pedogenesi più influenti sul comportamento degli elementi in traccia nel suolo sono quelli riguardanti:

- il rilascio degli elementi dal substrato pedogenetico, durante i processi di alterazione della roccia madre;
- la traslocazione e l'accumulo dei costituenti del suolo che presentano un'elevata capacità di adsorbire i metalli, cioè minerali argillosi, ossidi, idrossidi e sostanza organica.

Quando si conosce la natura del substrato pedogenetico, si può ricavare, con una certa approssimazione, il contenuto naturale di elementi in traccia presenti in un suolo (tabella 1.1). Ciò risulta più difficile nel caso di suoli molto evoluti, in cui i minerali primari sono stati decomposti. Infatti, i processi pedogenetici, nel tempo, sotto l'influenza del clima, della vegetazione e della topografia, alterano la composizione originaria del "*parent material*" e finiscono col modificare anche la distribuzione e la concentrazione degli elementi in traccia nel suolo.

L'alterazione dei minerali presenti nel substrato pedogenetico implica processi di idrolisi, idratazione, dissoluzione, ossidazione e riduzione, scambio ionico, carbonatazione.

Altri importanti processi pedogenetici, quali lisciviazione, eluviazione, salinizzazione, calcificazione, podzolizzazione, ferrallitizzazione, gleizzazione, accumulo di sostanza organica, influiscono sulla distribuzione degli elementi in traccia lungo il profilo del suolo e sul loro comportamento.

Elementi come Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn sono generalmente concentrati soprattutto negli orizzonti di superficie, perché entrano facilmente nei cicli che coinvolgono la vegetazione e vengono adsorbiti dalla sostanza organica (Alloway, 1995.b) .

Gli elementi le cui concentrazioni sono elevate anche negli orizzonti più profondi (come Al, Fe, Mg, Ni) risultano, invece, associati principalmente ai minerali argillosi e agli idrossidi, che più facilmente vengono traslocati lungo il profilo e si accumulano in profondità (Alloway, 1995.b) .

A causa dell'apporto al suolo di elementi in traccia, dovuto ad attività antropiche, si sta osservando un progressivo aumento generalizzato del contenuto di tali elementi, che ne rende sempre più difficile una stima dei livelli di background (Bowen, 1979). Tuttavia, la conoscenza

del contenuto di elementi in traccia naturalmente presenti in un suolo è estremamente importante, in quanto è possibile effettuare una valutazione del grado di contaminazione antropica della pedosfera solo facendo un confronto con i valori noti di background, diversi nei vari tipi di suolo. In tabella 1.2 sono riportati i contenuti totali, ritenuti “normali”, di alcuni elementi in traccia, in tipi diversi di suoli del mondo (Kabata-Pendias, 2001). Essi consentono di avere un’idea approssimata delle possibili concentrazioni di elementi in traccia in suoli non contaminati. Un’approfondita recensione dei dati esistenti in letteratura, relativi al contenuto totale di elementi in traccia nei suoli degli stati dell’Europa occidentale, degli U.S.A. e del Canada, è stata realizzata da Angelone e Bini (1992) (tabella 1.3).

1.1.2.3. *Forme*

Gli elementi in traccia possono trovarsi nel suolo sotto le seguenti forme (Alloway, 1995.a):

- come ioni inorganici semplici o complessi, in soluzione o adsorbiti sulle superfici dei colloidi minerali ed organici;
- associati a leganti organici sotto forma di chelati o complessi solubili o insolubili;
- come precipitati semplici o complessi ;
- come parte integrante dei reticoli cristallini di minerali argillosi e di ossidi ed idrossidi, o come impurezze interstrato.

Le forme sotto cui gli elementi in traccia si trovano nel suolo influiscono sul loro comportamento e sulla loro disponibilità biologica e dipendono dalle proprietà fisiche e chimiche di tali elementi e dalle caratteristiche della pedosfera.

Le principali proprietà chimiche e fisiche che influiscono sul comportamento degli elementi in traccia nel suolo sono il raggio ionico, la valenza, il potenziale ionico, l’elettronegatività ed il numero di coordinazione (Marchetti, 1998).

Il raggio ionico e la valenza danno un’indicazione della capacità di un elemento di sostituirsi ad altri elementi nelle diverse strutture cristalline e sulle superfici di adsorbimento.

Il potenziale ionico (rapporto tra carica e raggio ionico) è una misura della densità di carica ed è un’utile indicazione dell’affinità di uno ione metallico per le superfici cariche; ciò consente di prevedere da una parte la forza con cui un metallo è trattenuto dalle superfici colloidali, dall’altra

la sua tendenza a solubilizzarsi come catione o come anione complesso, o a precipitare come idrossido insolubile.

L'elettronegatività offre indicazioni sull'affinità dei metalli pesanti per gruppi amminici, imminici e solfidrilici della sostanza organica del suolo e sulla tendenza a formare derivati con radicali alchilici elettropositivi.

Il numero di coordinazione indica l'affinità per le strutture ottaedrica e tetraedrica dei minerali argillosi e per la sostanza organica.

Il destino degli elementi in traccia nel suolo dipende, inoltre, dalle caratteristiche della pedosfera. Tra queste, particolarmente determinanti sono il pH, il contenuto di sostanza organica, il contenuto ed il tipo di minerali argillosi, la presenza di ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn ed il potenziale di ossido-riduzione, ma sono importanti anche la tessitura, la capacità di scambio cationico, la presenza di carbonati, il contenuto idrico, la temperatura, ecc (Alloway, 1995.a).

Il pH è uno dei principali fattori che influiscono sul comportamento degli elementi. All'aumentare dell'acidità, infatti, la mobilità degli elementi in traccia, presenti come cationi, aumenta, sia a causa della diminuzione dei siti disponibili per l'adsorbimento (che vengono occupati dagli ioni H_3O^+), sia per effetto della protonazione degli anioni deboli, con conseguente spostamento dei cationi nella fase liquida (Alloway, 1995.a). Fanno eccezione alcuni elementi, come il Cr (VI) ed il Mo (VI), che si trovano sotto forma di anioni complessi (CrO_4^{2-} e MoO_4^{2-}) e, quindi, risultano più solubili a valori di pH più alti (McGrath, 1995; Lepp *et al.*, 1995). In genere, comunque, all'aumentare del pH la solubilità degli elementi in traccia diminuisce gradualmente, in seguito alla loro precipitazione come idrossidi, carbonati e fosfati e all'aumento della stabilità dei complessi formati con la sostanza organica. Pertanto, mobilità, assimilabilità e fitotossicità vengono ridotte drasticamente da un aumento di pH, mentre crescono quando questo diminuisce (Kabata-Pendias, 2001).

La sostanza organica presenta un'elevata affinità nei confronti degli ioni metallici, perché possiede molti siti di scambio cationico e, soprattutto, perché presenta gruppi funzionali con cui i metalli formano complessi e chelati. La stabilità di tali complessi e chelati, in genere, aumenta al crescere del pH, che favorisce la ionizzazione dei gruppi funzionali. Maggiore è il contenuto di sostanza organica di un suolo, minore è, generalmente, la mobilità degli elementi in traccia (Alloway, 1995.a).

Anche le superfici cariche dei minerali argillosi presentano un'elevata capacità di adsorbimento degli ioni metallici (Alloway, 1995.a).

Le cariche negative delle superfici argillose possono essere di due tipi:

- permanenti, in quanto dovute alle sostituzioni isomorfe, e, quindi, indipendenti dal pH;
- variabili, presenti ai margini dei minerali argillosi e pH-dipendenti.

Nelle argille espandibili, gli elementi in traccia possono anche diffondere all'interno, tra i foglietti di minerali quali illite e smectite, risultando, quindi, più difficilmente disponibili.

Anche ossidi e idrossidi di Fe, Mn e Al giocano un ruolo importante nell'influenzare la distribuzione degli elementi in traccia nel suolo. Essi sono in grado sia di formare co-precipitati, sia di adsorbire cationi metallici (tra cui Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni e Zn) ed anioni (tra cui HPO_4^{2-} e AsO_4^{3-}). La carica di superficie di ossidi e idrossidi è di tipo variabile, o pH-dipendente (Alloway, 1995.a). Essa varia in relazione al punto di carica zero (Pcz), che è il valore di pH a cui la carica netta è pari a zero; a valori di pH maggiori del Pcz le superfici risultano cariche negativamente, mentre a valori di pH inferiori al Pcz esse sono cariche positivamente. Nel caso degli ossidi idrati, quanto maggiore è l'effetto polarizzante dello ione metallico sul legame covalente O-H, tanto più basso è il punto di carica zero delle superfici (Violante, 2002).

Il potenziale di ossido-riduzione influenza la solubilità di ioni che hanno più stati di ossidazione, come, ad esempio, Cr e Cu (Alloway, 1995.a). Condizioni riducenti nel suolo si hanno in ambiente anaerobico, in suoli soggetti a ristagni idrici, e sono favorite anche dal consumo di ossigeno da parte di microrganismi, mesofauna e radici di piante (Alloway, 1995.a).

1.1.2.4. *Mobilità e disponibilità biologica*

Gli elementi in traccia possono essere presenti nel suolo sotto diverse forme, più o meno mobili e, quindi, più o meno facilmente biodisponibili.

Le forme assunte dagli elementi nel suolo possono essere raggruppate nelle seguenti frazioni (figura 1.1) (Violante, 2002):

- ♦ frazione solubile: elementi immediatamente disponibili, presenti come ioni, molecole e chelati in soluzione;
- ♦ frazione scambiabile: elementi facilmente disponibili in tempi brevi, adsorbiti sulle superfici cariche degli scambiatori;

- ◆ riserve disponibili: elementi moderatamente disponibili in tempi medi, combinati in forme minerali ed organiche poco complesse, o adsorbiti in posizioni difficilmente accessibili;
- ◆ riserve non disponibili: elementi molto lentamente disponibili in tempi lunghi, coinvolti nell'organizzazione strutturale di composti notevolmente resistenti all'alterazione ed alla mineralizzazione.

Solo le frazioni che sono solubili, o che possono essere solubilizzate in tempi brevi sono biodisponibili.

La frazione solubile coincide con il *pool delle forme libere*, la frazione scambiabile e le riserve disponibili definiscono il *pool labile*, le riserve non disponibili costituiscono il *pool non labile*. La mobilità e la disponibilità biologica aumentano passando dal *pool labile* al *pool delle forme libere* (figura 1.1).

A mano a mano che un elemento viene prelevato dalle piante e allontanato dalla fase liquida, esso viene reintegrato in conseguenza dell'equilibrio che si stabilisce tra i diversi *pool*, caratterizzati da diverso grado di disponibilità. Le reazioni di solubilizzazione, desorbimento e mineralizzazione portano alla mobilitazione degli elementi in traccia, con conseguente aumento del *pool delle forme libere*. Al contrario, le reazioni di precipitazione, adsorbimento, organicazione ed umificazione provocano un'immobilizzazione più o meno temporanea degli elementi in traccia nel *pool labile* e nel *pool non labile*.

Tra le diverse frazioni esiste, quindi, un equilibrio dinamico, che regola la tendenza e la velocità del suolo a reintegrare nella fase liquida gli elementi in traccia asportati dalle radici.

La disponibilità biologica globale degli elementi in traccia può essere valutata dall'analisi dei seguenti parametri (Violante, 2002):

- *intensità*: è espressione della mobilità degli elementi nel suolo e risulta definita, in prima approssimazione, dalla concentrazione nella fase liquida delle specie chimiche immediatamente disponibili per la pianta (*pool delle forme libere*);
- *quantità*: è la frazione di elementi associati ai costituenti del suolo in forme potenzialmente disponibili (*pool labile*);
- *capacità*: è la tendenza del suolo a reintegrare nella fase liquida gli elementi asportati dalle radici ed è caratterizzata dalla dinamica degli equilibri tra *pool labile* e *pool delle forme libere*.

I metodi di analisi convenzionali, basati sull'estrazione degli elementi in traccia dal suolo con reattivi chimici, non consentono di ottenere informazioni significative sulla velocità di reintegrazione delle diverse specie ioniche e sul valore del rapporto dei parametri intensità/quantità. L'efficienza dell'estrazione è condizionata, infatti, dalla composizione del reattivo usato e dalle caratteristiche del suolo.

Tabella 1.1. Contenuto totale medio (mg kg^{-1}) di elementi in traccia nelle rocce e nel suolo (modificata da Violante, 2002).

elemento	rocce ignee basiche	rocce ignee acide	rocce sedimentarie	suolo
As	1.5	1.5	7.7	6
Bi	0.031	0.065	0.4	0.2
Cd	0.13	0.09	0.17	0.35
Cr	185	15	63	54
Hg	0.012	0.08	0.19	0.06
In	0.058	0.04	0.044	0.2
Ni	140	10	48	40
Pb	3	24	19	19
Sb	0.2	0.2	1.2	1
Se	0.05	0.05	0.42	0.4
Sn	1.25	18	5	3
Te	-	-	<0.1	-
Tl	0.08	1.1	0.95	0.2

Tabella 1.2. Contenuto totale medio (mg kg^{-1}) di elementi in traccia negli orizzonti di superficie di tipi diversi di suolo (modificata da Kabata-Pendias, 2001).

	Spodosuoli	Inceptisuoli	Mollisuoli su calcare	Mollisuoli di steppa	Istosuoli
Mn	270	525	445	480	465
Cu	13	23	23	24	16
Co	5.5	10	12	7.5	4.5
Cr	47	51	83	77	12
Pb	22	28	26	23	44
Zn	45	60	100	65	50
Ni	13	26	34	25	12

Tabella 1.3. Contenuto totale medio (mg kg^{-1}) di elementi in traccia in suoli degli stati dell'Europa occidentale, degli Stati Uniti e del Canada (modificata da Angelone e Bini, 1992).

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Austria	0.2	20	17	310	20	150	65
Belgio	0.33	90	17	335	33	38	57
Danimarca	0.24	21	11	315	7	16	7
Francia	0.74	29	13	538	35	30	16
Germania	0.52	55	22	806	15	56	83
Italia	0.53	100	51	900	46	21	89
Olanda	1.76	25	19	-	15.6	60	73
Norvegia	0.95	110	19	-	61	61	60
Portogallo	-	-	25	328	-	-	59
Spagna	1.7	38	14	-	28	35	59
Svizzera	1.2	2.3	8.5	770	4.4	69	182
Inghilterra e Galles	0.7	44	15.6	-	22	49	79
Scozia	0.47	150	23	830	38	19	58
Media Europa occid.	0.79	53	19.5	570	27	39	68
USA	0.5	53	25	560	20	20	54
Canada	0.3	43	22	520	20	20	74
Media generale	0.3	200	20	850	40	10	50

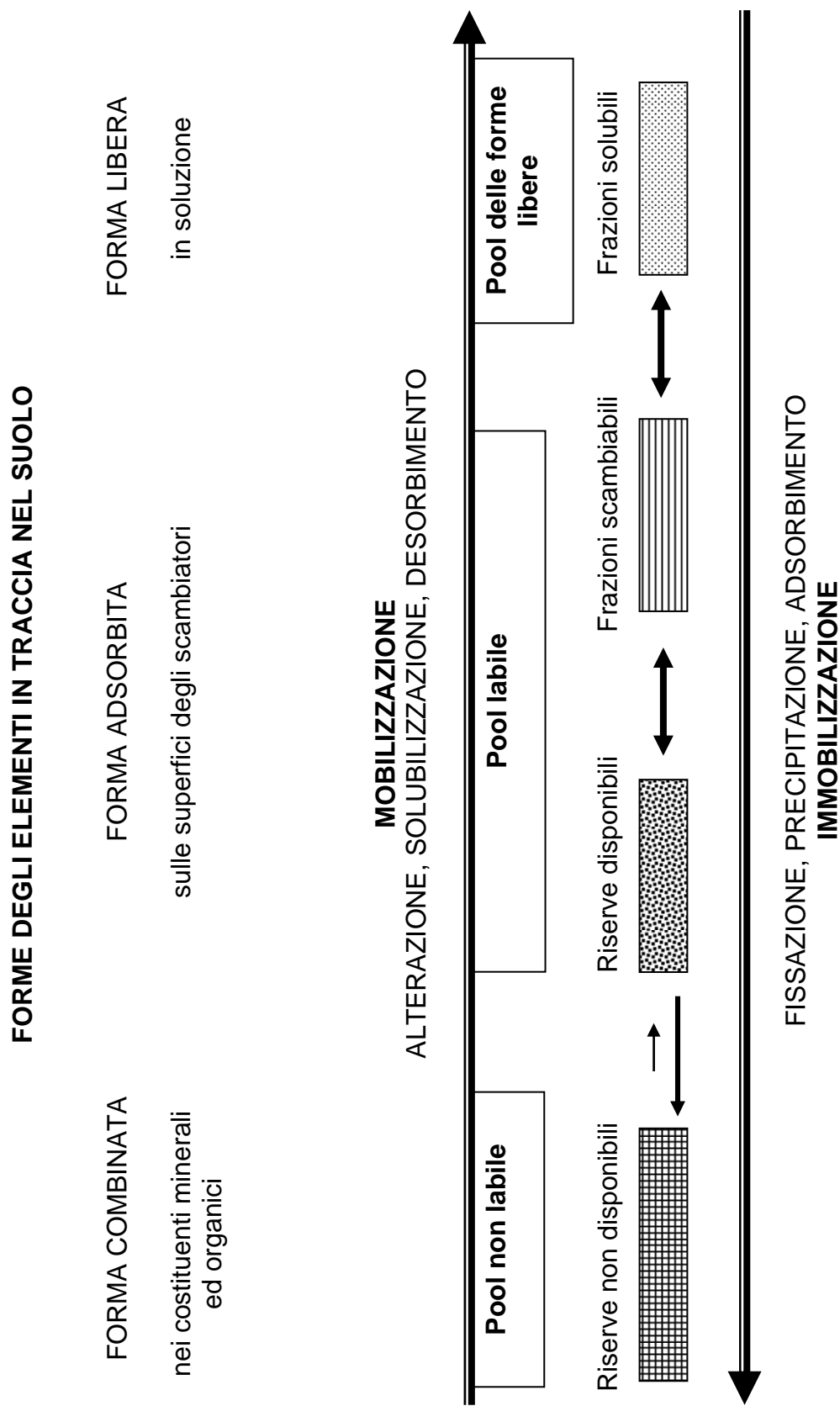


Figura 1.1. Forme degli elementi in traccia nel suolo e rispettive mobilità e disponibilità biologica (modificata da Violante, 2002).

1.2. CICLO DI LAVORAZIONE DELLE PELLI ED IMPATTO AMBIENTALE DEL PROCESSO PRODUTTIVO

La concia è un processo chimico industriale nel quale le pelli vengono sottoposte a trattamenti che ne impediscono la putrefazione e le rendono morbide e cedevoli (Manzo, 1999). L'operazione costituisce uno dei processi del ciclo di lavorazione delle pelli (figura 1.2). Il settore conciario è uno dei settori industriali a maggiore impatto ambientale. La lavorazione della pelle, infatti, necessita di un consumo idrico elevato e dell'impiego di numerose sostanze chimiche, che finiscono poi per essere immesse nell'ambiente. Nella tabella 1.4 sono riportati i prodotti chimici utilizzati in ciascun processo del ciclo di lavorazione delle pelli. L'impatto ambientale è accentuato dal fatto che le industrie conciarie tendono a concentrarsi in distretti industriali specializzati. I poli conciari italiani si trovano nelle seguenti località: Solofra (AV), Santa Croce sull'Arno (PI) e Valle del Chiampo (VI).

Di seguito sono brevemente descritti i diversi processi del ciclo di lavorazione delle pelli ed i rispettivi fattori specifici di pressione ambientale, ai quali vanno aggiunti il consumo idrico notevole, il consumo di energia elettrica e, indirettamente, essendo tale energia prodotta principalmente per combustione, inquinamento atmosferico con "gas-serra" (Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, 2004).

1.2.1. Lavorazioni di riviera

Dissalatura

Eliminazione del sale (cloruro di sodio), utilizzato per conservare le pelli durante lo stoccaggio precedente alla lavorazione, mediante agitazione meccanica in bottali a rete con la raccolta del sale in cassoni posti al di sotto dei bottali stessi.

Rinverdimento

Operazione svolta per eliminare i residui di sale dalle pelli, riportarle ai naturali contenuti di umidità e pulirle dalle impurità presenti (sterco, sangue ed altro materiale estraneo). Dall'operazione le pelli escono cariche d'acqua e pulite.

Le acque reflue provenienti dal rinverdimento influenzano parametri degli scarichi idrici come il COD (*Chemical Oxygen Demand*) ed il contenuto di solidi sospesi, cloruri e azoto.

Calcinazione/Depilazione

Con la depilazione vengono eliminati epidermide e peli, mentre la calcinazione serve a rilassare la struttura proteica della pelle per prepararla alla concia. Le due operazioni sono svolte contemporaneamente utilizzando solfuro di sodio (per la depilazione) e idrato di calcio (per la calcinazione), addizionati ad acqua nello stesso bottale, oppure con solo solfidrato di sodio ad azione meno gonfiante. Con tale processo si ottiene un gonfiamento più o meno pronunciato del tessuto fibroso ed una parziale emulsione del grasso della pelle.

Gli scarichi idrici, oltre ad avere un pH alcalino (circa 11-12), presentano elevati valori di COD, a causa dei solfuri utilizzati e del carico organico presente. Altri parametri influenzati dagli scarichi del calcinaio sono il contenuto d'azoto organico e quello dei solidi sospesi.

Operazioni Meccaniche

-*Scarnatura*: vengono eliminati il tessuto adiposo ed il tessuto connettivo.

-*Spaccatura*: le pelli vengono tagliate longitudinalmente ottenendone due o più strati di spessore desiderato ed uniforme, detti il *fiore* e la *crosta*.

La pelle calcinata, scarnata ed eventualmente spaccata viene denominata “*in trippa*” ed il peso determinato in questa condizione serve come base per calcolare le quantità di prodotti chimici necessari per le operazioni successive.

Il deposito del *carniccio* (residuo di scarnatura) e dei *fili rinverditi*, nelle apposite aree della azienda per periodi di tempo lunghi può innescare fenomeni di putrefazione con sviluppo di odori sgradevoli e di ammoniacale.

Decalcinazione/Macerazione

La decalcinazione è il processo con il quale le pelli vengono liberate dai prodotti chimici utilizzati in calcinaio e viene ridotto il rigonfiamento della pelle stessa. Si effettua in bottali contenenti una soluzione acquosa (debolmente acida) di acidi organici e dei loro sali. Dopo la decalcinazione, nello stesso bagno, si effettua la macerazione, con maceranti enzimatici, che degradano la sostanza dermica in modo parziale e controllato, tale da renderla ancora più assorbente per la concia successiva: il prodotto risulta più morbido, pastoso ed elastico.

Le acque reflue provenienti da decalcinazione e macerazione influenzano parametri degli scarichi idrici quali il COD (dovuto agli acidi organici ed ai solfuri disciolti) e il contenuto d'azoto ammoniacale. A causa dell'abbassamento del pH si innestano reazioni chimiche che portano alla formazione di idrogeno solforato gassoso (Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, 2004).

1.2.2. Lavorazioni di concia

a) Sgrassaggio

È effettuato in bottali contenenti solventi, o solventi emulsionati e/o tensioattivi: lo scopo è di ridurre la quantità di grassi presenti nelle pelli e di emulsionare ed uniformare i rimanenti. Le pelli vengono poi abbondantemente lavate.

Gli scarichi idrici provenienti dallo sgrassaggio, essendo carichi di grassi e di prodotti utilizzati per la loro rimozione, influenzano parametri quali COD e contenuto di tensioattivi.

b1) Concia al cromo

La concia si divide in tre fasi: pickel, concia vera e propria, basificazione.

PICKEL: per essere pronte alla concia le pelli devono essere ripulite definitivamente da tutti i residui dei prodotti delle lavorazioni precedenti e devono avere le fibre predisposte per accogliere gli agenti concianti. Tutto ciò viene ottenuto portandole ad un pH acido in soluzioni acquose di acido solforico e/o di acido formico con l'aggiunta di un sale (normalmente cloruro di sodio), che ha lo scopo di impedire il gonfiamento delle pelli stesse. Pickel forti rendono le pelli in trippa resistenti per lungo tempo alla degradazione batterica.

Gli scarichi idrici del piclaggio, oltre ad avere un pH molto acido, contengono elevate quantità di cloruri e di solfati.

CONCIA AL CROMO è un processo che impedisce la decomposizione delle pelli. Il solfato di cromo tal quale possiede un debole effetto conciante, mentre i solfati di cromo basici, nei quali parte dei solfati è sostituita da gruppi ossidrilici, funzionano meglio: l'effetto conciante, spesso assimilato al concetto di astringenza, aumenta al crescere del numero di gruppi ossidrilici presenti, sino a che, raggiunta la basicità del 66%, i composti del cromo diventano insolubili precipitando. I normali concianti al cromo in commercio sono caratterizzati da una basicità del 33%, ma vengono offerti anche prodotti con 43% e 50% di basicità. Questa può essere aumentata

od abbassata con aggiunta di alcali o di acidi. Il solfato di cromo si fissa irreversibilmente alle fibre rendendole stabili e impedendone la decomposizione.

Gli scarichi idrici dell'operazione di concia al cromo, contengono Cr III, cloruri e solfati. In fase acquosa, a meno che non ci si trovi in ambiente acido, i composti del Cr III sono per lo più insolubili: il loro destino, se rilasciati in ambiente, sarebbe quindi quello di depositarsi sul fondo dei corpi idrici come sedimento, dove rimarrebbero per un periodo indeterminato di tempo.

BASIFICAZIONE Poiché l'astringenza dei composti di cromo concianti aumenta a basicità crescente, nella pratica si comincia la concia con composti di cromo a bassa basicità (in genere 33%). In tal modo si raggiunge una migliore penetrazione nel derma e si evita la reazione immediata del solfato di cromo con gli strati esterni della pelle. Durante la concia, viene gradualmente aumentata la basicità dei concianti al cromo: in tal modo si realizza un ottimo effetto conciante, nonché una più completa fissazione del solfato di cromo.

Dopo di 1-2 giorni di riposo delle pelli, effettuato per migliorare la fissazione del cromo, vengono effettuate le seguenti operazioni meccaniche:

- *Pressatura* per rendere il contenuto di umidità uniforme e adatto alle lavorazioni successive;
- *Spaccatura* per ottenere lo spessore desiderato;
- *Rasatura* per uniformare o correggere lo spessore.

Il problema principale delle operazioni meccaniche è dovuto alle polveri di rasatura, date le loro ridotte dimensioni.

b2) Concia al vegetale

E' utilizzata prevalentemente per la produzione di cuoio da suola. Le sostanze chimiche concianti sono i *tannini*, per lo più origine naturale. Le pelli sono trattate in vasche a concentrazioni crescenti: la concia inizia immergendo le pelli in bagni tanninici diluiti, o parzialmente esauriti, proseguendo poi in bagni freschi e più concentrati.

Successivamente si effettuano le seguenti operazioni meccaniche:

- *Pressatura* viene sottratta l'acqua in eccesso e la pelle torna ad avere tenori di umidità inferiori al 50%;
- *Essiccazione* si arriva a valori di umidità ancora inferiori (18-20%) che consentono una stabilizzazione della concia;
- *Cilindratura* compatta le fibre e dona alla pelle anche proprietà estetiche su entrambi i lati.

Gli scarichi idrici della concia al vegetale influenzano parametri come COD e contenuto di fenoli e solidi sospesi (Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, 2004).

1.2.3. Lavorazioni di tintura

a) Riconcia

Prima della riconcia, le pelli conciate debbono essere neutralizzate, per facilitare ai prodotti riconcianti, ai coloranti ed agli ingrassanti la penetrazione uniforme nella sezione della pelle e, quindi, proteggere il fiore da un'azione aggressiva. Con la neutralizzazione si tende anche ad uniformare le caratteristiche del pellame, nel caso di partite diverse. Dopo la neutralizzazione ha luogo la vera e propria riconcia, nello stesso bagno oppure in bagno nuovo con ricette molto diverse a seconda delle caratteristiche da conferire alla pelle: per lo più sono utilizzati prodotti contenenti sali di cromo, tannini naturali e sintetici, o resine acriliche in soluzioni acquose. Le pelli conciate al cromo, vengono riconciate per l'acquisizione di alcune proprietà merceologiche desiderate, in particolare, pianezza, consistenza, buon effetto al tatto.

Gli scarichi idrici dell'operazione di riconcia variano molto da articolo ad articolo: tipicamente possono contenere Cr III, tannini naturali e sintetici, o resine sintetiche.

b) Tintura

Conferisce alla pelle la colorazione desiderata e normalmente si effettua in bottali a 50-60 °C. All'acqua sono aggiunte soluzioni concentrate di colorante, e, successivamente, di un acido, che contribuisce all'esaurimento del bagno ed a fissare il colorante alla pelle.

Gli scarichi idrici dell'operazione di tintura variano molto da articolo ad articolo: sono utilizzati diversi tipi di coloranti, di composizione chimica variabile e che agiscono a pH diversi. Parametri che possono essere influenzati dalla natura dei coloranti sono COD e contenuto di azoto. Particolare attenzione meritano, inoltre, i coloranti metallo-complessi, che contengono anche metalli pesanti.

c) Ingrassio

È, in genere, l'ultima operazione in fase acquosa prima dell'essiccazione, effettuata con lo scopo di circondare le singole fibre del conciato con uno strato di grasso, che agisce da lubrificante, e di conferire così alla pelle la morbidezza, la flessibilità e la cedevolezza richieste per i più svariati

scopi di impiego; contemporaneamente, grazie all'effetto lubrificante, aumentano l'elasticità e la resistenza alla rottura. Inoltre l'ingrasso influisce sulla permeabilità dell'acqua, determinando così il potere assorbente, caratteristica assai importante per la successiva rifinitura. L'operazione spesso è svolta contemporaneamente alla tintura, con prodotti ingrassanti, costituiti generalmente da grassi ed oli di origine sia naturale che di sintesi; normalmente vengono resi solubili in acqua prima dell'aggiunta in bottale, mescolandoli con prodotti ad azione emulsionante. In genere sono utilizzati anche tensioattivi.

Gli scarichi idrici dell'operazione di ingrasso influenzano parametri quali COD, e contenuto di sostanze grasse e tensioattivi. Gli ingrassanti sono sostanze difficilmente solubili in acqua e facilmente biodegradabili: essi sono infatti di composizione chimica semplice e facilmente attaccabile dai microrganismi (Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, 2004).

1.2.4. Lavorazioni di rifinitura

a) Essiccamento

Le pelli tinte e ingrassate vengono lasciate all'aria, per alcune ore, o, meglio ancora, per l'intera notte, per fissare convenientemente le sostanze con cui sono state trattate: grassi, coloranti, eventuali riconcianti. Successivamente vengono messe a vento cioè *pressate* con apposite macchine in modo da eliminare il maggior quantitativo di acqua e distendere le fibre. Si passa quindi all'asciugaggio od essiccamento che ha lo scopo di asportare ulteriormente l'acqua contenuta nelle pelli. Quello sotto vuoto è il più moderno dei sistemi di essiccamento, ed è oggi il più applicato a livello industriale. Le apparecchiature in commercio si avvalgono di lastre riscaldate (per lo più in acciaio, ma anche in cristallo) e di una pompa a vuoto. L'essiccamento è ottenuto per azione contemporanea del calore e di una depressione più o meno elevata. Le pelli sono portate all'umidità ottimale per la rifinitura.

b) Operazioni meccaniche di nobilitazione

- *Palissonatura* effettua una trazione delle fibre della pelle tramite stiramenti e sollecitazioni piuttosto violenti donando morbidezza alla pelle stessa;
- *Rifilatura* per eliminare le frange e le parti laterali danneggiate.

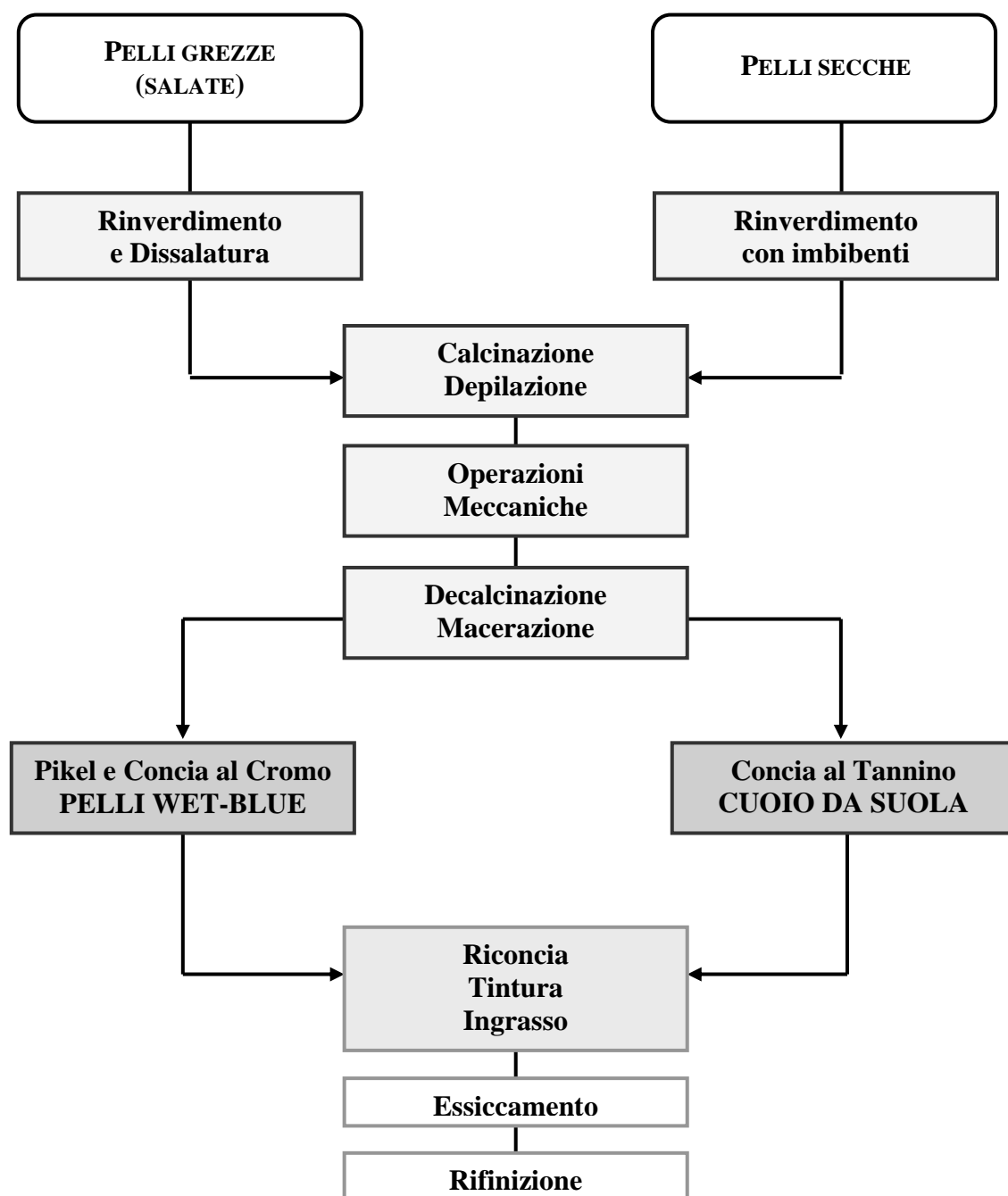
c) Rifinitura

La rifinitura consiste nell'applicazione di un film superficiale di sostanze chimiche diverse, che determina l'aspetto estetico finale della pelle e le conferisce definitivamente le proprietà desiderate. La tecnologia di applicazione più utilizzata è il sistema a spruzzo con aria compressa. La rifinitura a spruzzo ha come conseguenza l'emissione di elevati volumi di aria contenente sostanze organiche volatili (SOV) di diversa natura e particolato solido.

Dopo essere state rifinite ed eventualmente asciugate, in funzione dell'articolo di destinazione, le pelli sono sottoposte ad alcune operazioni meccaniche:

- *Smerigliatura*: produce una superficie vellutata per abrasione;
- *Spolveratura*: è effettuata sulle pelli appena smerigliate affinché su di esse non restino residui;
- *Stiratura o pressatura*: le pelli che hanno ricevuto una o più applicazioni di miscele coprenti, vengono stirate a caldo mediante presse idrauliche, con pressioni variabili al fine di migliorare l'adesione e l'ancoraggio delle sostanze applicate e favorire la polimerizzazione in un film omogeneo, migliorando contemporaneamente la levigatezza della superficie;
- *Palmellatura*: conferisce maggiore morbidezza della pelle e forma un disegno caratteristico, simile ad una quadrettatura abbastanza regolare;
- *Lucidatura o Lissatura*: dopo tale operazione, la pelle si presenta più uniforme e molto brillante. Generalmente, dopo la lucidatura a macchina, le pelli vengono stirate rendendole più omogenee e fini, con leggera attenuazione della brillantezza;
- *Placcatura liscia*: operazione di fondamentale importanza per garantire adesione, distensione del film, solidità ed aspetto finale;
- *Stampatura*: impressione di disegni per caratterizzare un articolo o contribuire a mascherarne i difetti;
- *Rifilatura*: eliminazione delle parti con difetti;
- *Misurazione*: misura della superficie, prima dell'immissione in commercio.

Con la pressatura si ottengono volumi molto modesti di reflui di qualità paragonabili a quella dei lavaggi della tintura, con apporti quindi modesti di COD ed azoto. La rifinitura a spruzzo ha come conseguenza l'emissione di elevati volumi di aria contenente SOV di diversa natura e particolato solido. Gli scarichi idrici provenienti dal velo d'acqua delle cabine di rifinitura e dagli abbattitori influenzano COD e contenuto di solidi sospesi (Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, 2004).



OPERAZIONI DI : RIVIERA CONCIA TINTURA RIFINIZIONE

Figura 1.2. Schema esemplificativo del ciclo di lavorazione delle pelli.

Tabella 1.4. Prodotti chimici utilizzati in ciascun processo del ciclo di lavorazione delle pelli.

PROCESSO	PRODOTTI CHIMICI UTILIZZATI
Rinverdimento	IMBIBIENTI NON IONICI ED ANIONICI, BATERIOSTATICI CLORURO DI SODIO ENZIMI TENSIOATTIVI
Depilazione e Calcinazione	SOLFURO DI SODIO SOLFIDRATO DI SODIO CALCE
Decalcinazione e Macerazione	AMMONIO SOLFATO AMMONIO CLORURO ACIDO LATTICO ENZIMI PROTEOLITICI SODIO BISOLFITO
Sgrassaggio	EMULSIONANTI ANIONICI E NON ANIONICI TENSIOATTIVI SOLVENTI CLORURATI
Piclaggio	SODIO CLORURO ACIDO SOLFORICO ACIDO FORMICO
Concia al Cromo	SOLFATO BASICO DI CROMO CLORURO DI SODIO BICARBONATO DI SODIO
Concia al Vegetale	TANNINI NATURALI E RADDOLCITI (castagno, mimosa, ecc.) TANNINI SINTETICI (a base fenolica, naftalinica, mista)
Neutralizzazione	BICARBONATO DI SODIO
Tintura	COLORANTI ACIDI E METALLORGANICI AMMONIACA ACIDO FORMICO COLORANTI VEGETALI NATURALI
Ingrasso	OLI NATURALI (pesce, piede di bue, lanolina) SOLFONATI E EMULSIONATI OLI SINTETICI (paraffine, derivati di ammine grasse, ossietilati)
Rifinizione	PIGMENTI ORGANICI E INORGANICI CASEINA ALBUMINA RESINE ACRILICHE RESINE VINILICHE FORMALDEIDE SOLFORICINATO DI SODIO CERE NATURALI E SINTETICHE NITROCELLULOSA SOLVENTI ORGANICI (acetato di butile, di etile, ftalati, ecc.)

1.3. LEGISLAZIONE NAZIONALE ED EUROPEA PER LA SALVAGUARDIA DI SUOLI E SEDIMENTI DALL'INQUINAMENTO DA ELEMENTI IN TRACCIA

La legislazione nazionale italiana per la salvaguardia dei suoli dall'inquinamento da elementi in traccia è in buona parte attuazione delle Direttive comunitarie, che hanno imposto l'adeguamento alla legislazione europea e ai parametri in essa fissati.

L'Unione Europea, infatti, mediante l'emanazione di apposite "Direttive comunitarie", è intervenuta più volte su tale argomento, che rientra nelle materie fissate nel Trattato CEE istitutivo e nelle successive modificazioni.

L'Italia è sempre stata abbastanza lenta nel recepimento delle Direttive comunitarie che, spesso, hanno riguardato campi d'intervento precedentemente non regolamentati da una legislazione nazionale specifica. Attualmente, l'Italia opera mediante una "legge comunitaria", che annualmente recepisce un certo numero di Direttive, delegando al Governo la disciplina specifica e particolareggiata, attraverso l'emanazione di appositi "Decreti legislativi".

Le aree d'intervento, che si riferiscono, tra le altre cose, all'inquinamento del suolo da metalli pesanti, riguardano l'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura, la gestione dei rifiuti, la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati.

Il *Decreto legislativo 27 gennaio 1992, n.99* ha attuato la Direttiva 86/278/CEE, concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. La finalità del Decreto legislativo consiste nel disciplinare l'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura, in modo da evitare effetti nocivi sul suolo, sulla vegetazione, sugli animali e sull'uomo, incoraggiandone, nello stesso tempo, la corretta utilizzazione.

A tal fine, vengono fissati:

- i valori limite per la concentrazione di uno o più metalli pesanti nel suolo, in seguito all'utilizzazione dei fanghi;
- i valori limite delle concentrazioni di metalli pesanti e di altri parametri dei fanghi, al momento del loro impiego in agricoltura;
- le dosi massime di fanghi applicabili sul e/o nel terreno, in relazione a determinate caratteristiche del suolo. espresse in tonnellate di sostanza secca ad ettaro per triennio.

Vengono, inoltre, disciplinati gli schemi di analisi di suolo e fanghi e le norme tecniche relative a raccolta, trasporto, stoccaggio, condizionamento e applicazione dei fanghi sul terreno.

Il *Decreto legislativo 5 febbraio 1997, n.22*, modificato ed integrato con il *Decreto legislativo 8 novembre 1997, n.389* e con la *legge 9 dicembre 1998, n.426*, ha attuato le Direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio. La finalità del Decreto legislativo consiste nel disciplinare la gestione (cioè il recupero e lo smaltimento) dei rifiuti, nel pubblico interesse, al fine di assicurare un'elevata protezione dell'ambiente (acqua, aria, suolo, fauna, flora, paesaggio) e della salute dell'uomo, nonché controlli efficaci, tenendo conto della specificità dei rifiuti pericolosi.

I rifiuti sono classificati, secondo l'origine, come urbani e speciali e, secondo le caratteristiche di rischio, in pericolosi e no. La categoria dei rifiuti pericolosi comprende anche i metalli pesanti ed i loro composti.

Inoltre, all'articolo 17 il Decreto fa carico al Ministro dell'ambiente, in collaborazione con l'ANPA, e di concerto con i Ministri dell'industria, del commercio e dell'artigianato e della sanità di definire limiti accettabili di contaminazione, procedure e criteri, relativi alla bonifica ed al ripristino ambientale dei siti inquinati.

Tale incarico ha dato luogo all'approvazione del *Decreto Ministeriale 25 ottobre 1999, n.471*, che è un Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, emanato in attuazione e ai sensi dell'articolo 17 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n.22 e successive modificazioni ed integrazioni.

Tale Regolamento disciplina:

- i limiti di accettabilità della contaminazione di suolo e sottosuolo, delle acque superficiali e delle acque sotterranee, in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti;
- le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni;
- i criteri generali per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, nonché per la redazione dei progetti di bonifica;
- il censimento dei siti potenzialmente inquinati, l'anagrafe dei siti da bonificare e gli interventi di bonifica e ripristino ambientale effettuati da parte delle pubblica amministrazione;
- i criteri per l'individuazione dei siti inquinati di interesse nazionale.

Il Decreto Ministeriale n.471 introduce l'obbligo di bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati e definisce l'ordine di priorità degli interventi, secondo i criteri di valutazione comparata del rischio, definiti dall'ANPA.

I valori di concentrazione delle sostanze inquinanti, da raggiungere con gli interventi di bonifica e di ripristino ambientale, devono essere uguali o inferiori ai fissati valori di concentrazione limite ritenuti accettabili. Le concentrazioni da raggiungere, tuttavia, vengono riferite ai valori del fondo naturale nei casi in cui sia dimostrato che, nell'intorno non influenzato dalla contaminazione del sito, i valori di *background* risultano superiori a quelli indicati nel Regolamento. Nel caso di siti classificati come aree sensibili, invece, i valori di concentrazione da raggiungere possono essere più restrittivi di quelli fissati per legge.

Qualora i valori di concentrazione limite accettabili non possano essere raggiunti, nonostante l'applicazione, secondo i principi della normativa comunitaria, delle migliori tecnologie disponibili, a costi sopportabili, sono previste misure di sicurezza che, fissando limitazioni (temporanee o permanenti), o particolari modalità di utilizzo dell'area, garantiscano, comunque, la tutela ambientale e sanitaria.

Tale legislazione, sebbene abbia costituito una svolta nel panorama legislativo italiano, affrontando per la prima volta in maniera organica il problema della gestione e bonifica dei siti inquinati, tuttavia colloca tale problema nell'ambito delle norme sulla gestione dei rifiuti e non, come avviene nella maggior parte delle normative europee, in quello della tutela del suolo. In tal modo, l'attenzione è puntata più sulla situazione dannosa che sul suolo quale bene da tutelare e attualmente ancora non sono stati stabiliti limiti tabellari per i suoli ad uso agricolo.

Il problema della contaminazione dei sedimenti, nella legislazione italiana, ancora non è regolamentato in maniera organica. In Italia, a differenza di altri Paesi (quali Stati Uniti, Olanda e Germania), non esiste una normativa *ad hoc* sul problema della contaminazione dei sedimenti e non sono ancora stati fissati dei limiti tabellari. Un accenno ai sedimenti si trova nel *Decreto legislativo n. 152 del 11 maggio 1999*, recante "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole" e integrato con *Decreto legislativo n. 258 del 18 agosto 2000*. Le analisi dei sedimenti, tuttavia, sono considerate solo come analisi supplementari, da eseguire per avere, se necessario, ulteriori elementi conoscitivi

utili a determinare le cause di degrado ambientale di un corso d'acqua. La selezione dei parametri da analizzare e la scelta metodologica vengono lasciati alle autorità preposte al monitoraggio. La conseguenza di tale vuoto legislativo fa sì che il problema della contaminazione dei sedimenti venga “risolto” mediante dragaggio e conferimento in discarica controllata dei materiali contaminati.

1.4. MONITORAGGIO DELL'INQUINAMENTO DA ELEMENTI IN TRACCIA DI SUOLI E SEDIMENTI

1.4.1. Metodologie di speciazione

Fino agli inizi degli anni '90, la maggior parte degli studi effettuati su suoli di aree inquinate si è basata sulla determinazione del contenuto totale e sull'analisi della distribuzione spaziale degli elementi in traccia nel suolo. La stessa legislazione italiana attualmente vigente tiene conto solo del contenuto totale degli elementi in traccia (paragrafo 1.3.).

Sebbene la determinazione del contenuto totale degli elementi in traccia del suolo costituisca un valido criterio di accertamento della contaminazione ambientale, essa, tuttavia, non fornisce informazioni sufficienti per la valutazione del reale impatto ambientale dei singoli inquinanti e dei loro effetti potenziali sull'ecosistema. Infatti, il comportamento degli elementi in traccia nel suolo non è determinato dal loro contenuto totale, ma, piuttosto, è la forma sotto la quale essi sono presenti, che ne influenza la disponibilità biologica, la tossicità potenziale e la mobilità lungo il profilo (Brummer *et al.*, 1986; Broekaert *et al.*, 1990). Pertanto, per una più rigorosa definizione dell'inquinamento da metalli in traccia, è indispensabile identificare e quantificare le forme in cui essi sono presenti nella pedosfera.

L'accertamento della distribuzione degli elementi in traccia nel suolo prevede l'impiego di metodi analitici di speciazione indiretti e diretti.

Le estrazioni chimiche sequenziali rappresentano il metodo analitico indiretto più comunemente impiegato nelle indagini finalizzate a definire la speciazione dei metalli pesanti nel suolo. Esse si basano sull'impiego in successione di diversi reagenti, caratterizzati, fondamentalmente, da una forza estraente crescente nei confronti dei metalli.

Numerosi sono gli schemi di estrazioni chimiche sequenziali proposti ed utilizzati negli ultimi 25 anni (Tessier *et al.*, 1979; Chao, 1984; Förstner, 1985; Clevenger, 1990; Ure *et al.*, 1993.a). In particolare, lo schema proposto da Tessier *et al.* (1979) ha costituito la base di molte metodologie successive. I vari schemi estrattivi si differenziano sulla base del tipo e della concentrazione dei reattivi utilizzati, nonché per l'ordine secondo il quale gli estraenti vengono utilizzati. Sostanzialmente, i diversi schemi estrattivi proposti simulano, in maniera quanto più possibile vicina alle situazioni reali, le principali condizioni ambientali (pH, potenziale di ossidoriduzione) che influenzano i processi di solubilizzazione degli elementi in traccia nei suoli. In tutti gli

schemi di estrazione proposti, la mobilità dei metalli tende a diminuire con il procedere delle estrazioni, mentre aumenta la capacità estraente dei reagenti. I metodi di estrazione chimica sequenziale non risultano, tuttavia, sufficientemente selettivi. Le diverse forme di elementi in traccia estratte risultano, spesso, molto meno specifiche rispetto a quelle previste e, piuttosto, costituite da un insieme di forme differenti, alcune delle quali del tutto inattese. È possibile, inoltre, che, durante e dopo ciascuna estrazione, si verifichino processi di riadsorbimento dei metalli da parte del suolo e, in genere, la riproducibilità dei risultati ottenuti in laboratori diversi risulta scarsa (Chlopecka, 1996). Un problema fondamentale, legato all'elevato numero di procedure di estrazioni sequenziali esistenti, riguarda la difficoltà di effettuare confronti tra risultati ottenuti mediante l'uso di schemi estrattivi diversi tra loro. Per tale motivo, il BCR (Community Bureau of Reference, proposto dallo Standard, Measurement and Testing Programme dell'European Commission) ha definito una procedura di estrazione sequenziale a tre "step" per lo studio della distribuzione dei metalli pesanti in suoli e sedimenti, consistente in tre fasi di estrazione condotte sequenzialmente (HOAc 0.11 M, NH₂OH-HCl 0.1 M, H₂O₂/ NH₄OAc 1 M). Tale procedura è stata attentamente studiata e protocollata (Ure *et al.*, 1993.b) ed è attualmente l'unica procedura standardizzata, per la quale esiste un materiale di riferimento certificato (BCR-701), che consente di convalidare le prestazioni analitiche.

La procedura di estrazioni sequenziali della BCR è stata applicata con successo a diverse matrici, inclusi suolo e sedimenti (Ure e Davidson, 2002). Come altre estrazioni sequenziali, anche questa risente di un certo grado di non specificità e non è esente da processi di riadsorbimento degli elementi durante l'estrazione. La scarsa riproducibilità dei risultati ottenuti nel secondo "step" è risultata uno dei principali fattori di variabilità dei risultati ottenuti con la procedura BCR (Davidson *et al.*, 1999). Per ovviare a tale inconveniente, recentemente è stata apportata una modifica alla procedura iniziale, aumentando la concentrazione di idrossilammina cloridrato da 0.1 a 0.5 M ed è stato preparato un nuovo materiale di riferimento certificato (CRM 701) per la validazione dei risultati ottenuti col protocollo modificato (Puejo *et al.*, 2001). Nonostante i problemi elencati, le estrazioni chimiche sequenziali sono ampiamente utilizzate nello studio di suoli e sedimenti contaminati e costituiscono un utile approccio analitico per l'accertamento della disponibilità biologica dei metalli.

I metodi diretti di speciazione sono più difficoltosi da realizzare in quanto la definizione precisa delle forme presenti richiede l'impiego di metodologie analitiche e strumentali di elevata selettività e sensibilità. Con riferimento alle indagini finalizzate a definire la speciazione di

elementi in traccia nel suolo, la diffrattometria a raggi-X (XRD), la microscopia elettronica a scansione accoppiata all'uso della microsonda (SEM/EDS/WDS) e la spettroscopia FT-IR sono i metodi analitici diretti più comunemente impiegati. Essi forniscono informazioni estremamente precise, ma spesso solo qualitative, circa le forme presenti in quantità apprezzabili (Mattigod *et al.*, 1986; Essington e Mattigod, 1991).

L'impiego combinato delle metodologie indirette e dirette di speciazione è condizione indispensabile per una più completa caratterizzazione dello stato dei metalli nel sistema suolo.

1.4.2. Test ecotossicologici

Gli studi riguardanti la contaminazione del suolo da elementi in traccia sono, generalmente, finalizzati all'accertamento del grado di contaminazione della pedosfera e vengono condotti mediante analisi chimiche di laboratorio.

Un altro aspetto importante, spesso trascurato, riguarda la valutazione della tossicità degli elementi in traccia nei confronti degli organismi viventi. Ciò è possibile mediante saggi biologici o "bioassays", che, attraverso l'impiego di organismi viventi, consentono di stimare gli effetti che le sostanze inquinanti possono avere sugli ecosistemi (Cairns e Pratt, 1989).

Negli studi ecotossicologici i saggi biologici vengono, di frequente, utilizzati per effettuare previsioni circa i livelli di contaminazione in grado di produrre, nel lungo periodo, effetti negativi su popolazioni, comunità ed ecosistemi.

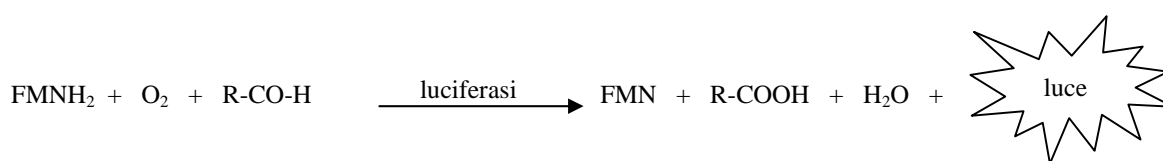
Il limite principale dei test di tossicità è la difficoltà di effettuare, in base ai risultati ottenuti, delle previsioni di carattere generale. Specie differenti rispondono in modo diverso alle quantità di ciascun inquinante e, anche nell'ambito della singola specie, si possono avere reazioni diverse in condizioni ambientali differenti (Cairns, 1986). Tuttavia, i saggi biologici rappresentano, attualmente, l'unico strumento disponibile per una misura diretta della tossicità degli elementi in traccia.

I test di tossicità da metalli pesanti nel suolo vengono generalmente effettuati mediante l'utilizzo di piante, lombrichi, nematodi e microrganismi. I microrganismi, in particolare, presentano i seguenti vantaggi: il loro impiego è economico, richiede poco spazio e tempi brevi, la loro crescita è semplice e rapida, è possibile considerare un numero elevato di individui, con conseguente maggiore rigore statistico.

Numerosi studi hanno mostrato che gli elementi in traccia possono avere effetti negativi sulle popolazioni microbiche (McGrath *et al.*, 1999), quali riduzione della biomassa microbica (Brookes and McGrath, 1984), scomparsa o declino di specie di microrganismi utili (Chaudri *et al.*, 1993), riduzione delle attività enzimatiche dl suolo e della capacità di utilizzazione del substrato (Baath, 1989; Knight *et al.*, 1997).

I test basati sulla bioluminescenza microbica trovano una sempre più ampia applicazione, tenuto conto della possibilità di convertire la risposta delle popolazioni microbiche agli elementi in traccia in un output facilmente misurabile quantitativamente.

La produzione di luce nei microrganismi è dovuta all'emissione di un fotone, in seguito all'azione dell'enzima luciferasi, che catalizza, sul suo substrato, una reazione di ossido-riduzione, usando come cofattore il flavin mononucleotide (FMN). Un'aldeide (avente 8 o più atomi di C) viene trasformata nel corrispondente acido grasso, secondo la seguente reazione (Hall, 1990):



La tossicità degli elementi viene valutata in base alla riduzione della luminescenza dei microrganismi impiegati nel test.

La bioluminescenza è presente naturalmente in alcuni microrganismi marini; tra questi, *Vibrio fischeri* (noto anche come *Photobacterium phosphoreum*) viene comunemente utilizzato nei test tossicologici della ditta MicrotoxTM. L'impiego di tale organismo marino nel suolo, tuttavia, è limitato dalla necessità di aggiungere NaCl per mantenere il grado di salinità richiesto dal batterio, con conseguente alterazione del sistema suolo (Paton *et al.*, 1995 b).

Impiegando le moderne tecniche dell'ingegneria genetica, i geni codificanti per la bioluminescenza sono stati clonati ed introdotti in altri batteri, comunemente presenti nel suolo, come *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizobium leguminosarum*. Tali microrganismi geneticamente modificati risultano più adatti per la valutazione della tossicità dei metalli pesanti nel suolo, tenuto conto che, a differenza di quanto osservato per il Microtox, le condizioni di laboratorio non sono molto diverse da quelle naturalmente presenti nel suolo.

Nell'ultimo decennio, numerose indagini sono state condotte per valutare l'efficacia dell'uso di tali microrganismi del suolo nei test ecotossicologici (Paton *et al.*, 1995 a,b; Paton *et al.*, 1997 a,b; McGrath *et al.*, 1999; Chaudri *et al.*, 1999).

2. L'AREA DI STUDIO: LA VALLE DEL TORRENTE SOLOFRANA

2.1 CARATTERISTICHE GEOGRAFICHE

La valle del torrente Solofrana, un affluente del fiume Sarno, è situata in Campania (Italia meridionale), tra le città di Solofra (NE) e Nocera Inferiore (SO). Essa costituisce la parte più interna della pianura del Sarno, che si estende tra il complesso vulcanico del Somma-Vesuvio (NO), i monti Picentini (NE), i monti Lattari (S) e la costa del mar Tirreno (O) (figura 2.1).

La valle del torrente Solofrana si insinua tra le pendici dei rilievi che la circondano e l'area pianeggiante ha un'estensione limitata, di circa 3000 ettari, mentre le aree circostanti sono caratterizzate da pendenze elevate. Il collegamento con la valle del Sarno avviene tramite l'angusto passaggio tra i rilievi di S. Mauro e di monte Albino, dove nel Solofrana confluiscono anche le acque del torrente Cavaiola, altro affluente del fiume Sarno.

2.2 CARATTERISTICHE CLIMATICHE

La caratterizzazione climatica della valle del torrente Solofrana è stata effettuata in base ai dati di precipitazioni e temperature, registrati presso la stazione meteorologica di Nocera Inferiore (Ufficio Idrografico e Mareografico di Napoli, 1970-1995).

I valori annui delle temperature medie massime, minime e diurne e delle precipitazioni sono riportati in tabella 2.1. In base ai dati climatici, è stato costruito il climadiagramma di Walther e Lieth (figura 2.2), dal quale si desume che l'andamento climatico è quello tipico mediterraneo, caratterizzato da inverni con temperature miti e precipitazioni abbondanti e da estati calde ed asciutte.

La temperatura media annua è di 17.2 °C e le precipitazioni medie annue ammontano a 1203 mm.

Nel periodo invernale la temperatura scende raramente sotto i 3-4 °C. La minima assoluta, registrata nel periodo di osservazione, è di -3°C. Il mese invernale più freddo è febbraio, con una temperatura minima media di 5.9 °C. Il mese invernale più piovoso è novembre, con precipitazioni medie di 203.1 mm. Le precipitazioni invernali hanno, in genere, breve durata e notevole intensità, con conseguenze negative sull'agricoltura e sulla stabilità dei suoli.

Nei mesi estivi, la temperatura raggiunge valori molto elevati. Il mese estivo più caldo è luglio, con una temperatura massima media, registrata durante il periodo di osservazione, di 32.9 °C. Luglio, inoltre, è il mese meno piovoso dell'anno (16.0 mm).

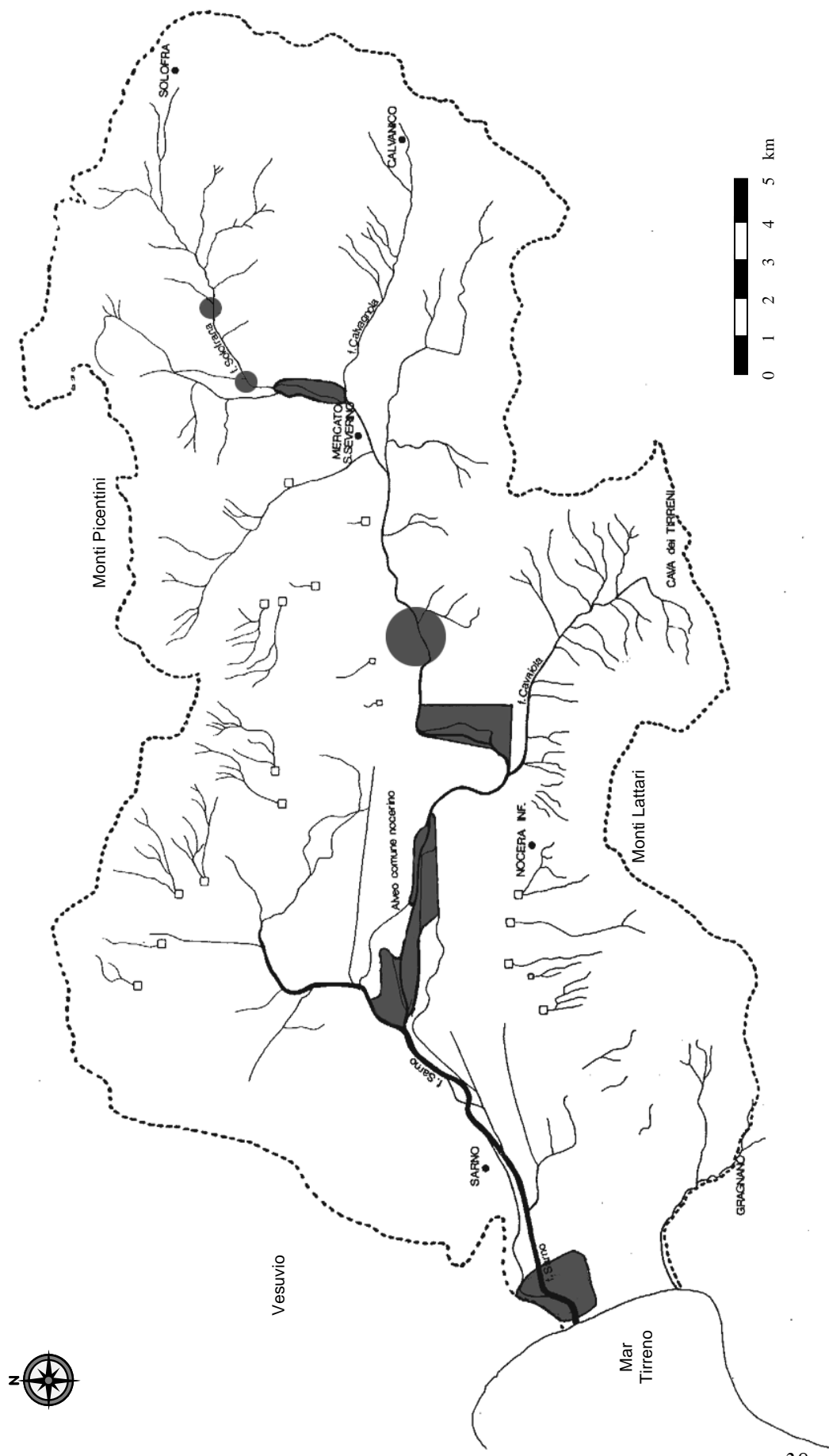


Figura 2.1. Bacino idrografico del fiume Sarno. In grigio sono evidenziate le aree più frequentemente soggette ad inondazioni.

Tabella 2.1. Temperature medie e precipitazioni annue registrate presso la stazione meteorologica di Nocera Inferiore nel periodo 1970-1995.

Anno	Temperatura media massima (°C)	Temperatura media minima (°C)	Temperatura media diurna (°C)	Precipitazioni (mm)
1970	24.0	10.7	17.4	1455.7
1971	23.8	10.7	17.3	1444.8
1972	23.7	11.1	17.4	1455.8
1973	23.9	10.4	17.2	1259.2
1974	24.0	10.1	17.1	1461.4
1975	22.1	10.3	16.2	1800.0
1976	22.7	11.4	17.1	1895.0
1977	20.9	13.7	17.3	947.2
1978	21.2	12.0	16.6	1352.8
1979	21.2	11.7	16.5	1542.8
1980	20.9	11.6	16.3	1687.2
1981	-	-	-	-
1982	-	-	-	-
1983	21.2	12.6	16.9	906.2
1984	21.6	12.8	17.2	1438.0
1985	22.0	13.0	17.5	1195.4
1986	21.7	12.3	17.0	1170.0
1987	21.4	12.7	17.1	1155.4
1988	21.7	13.0	17.4	1400.0
1989	21.7	12.9	17.3	868.8
1990	22.3	13.6	18.0	982.0
1991	22.2	13.8	18.0	920.0
1992	22.5	13.4	18.0	845.6
1993	22.4	13.1	17.8	913.2
1994	23.2	14.2	18.6	914.0
1995	21.8	13.1	17.5	940.0

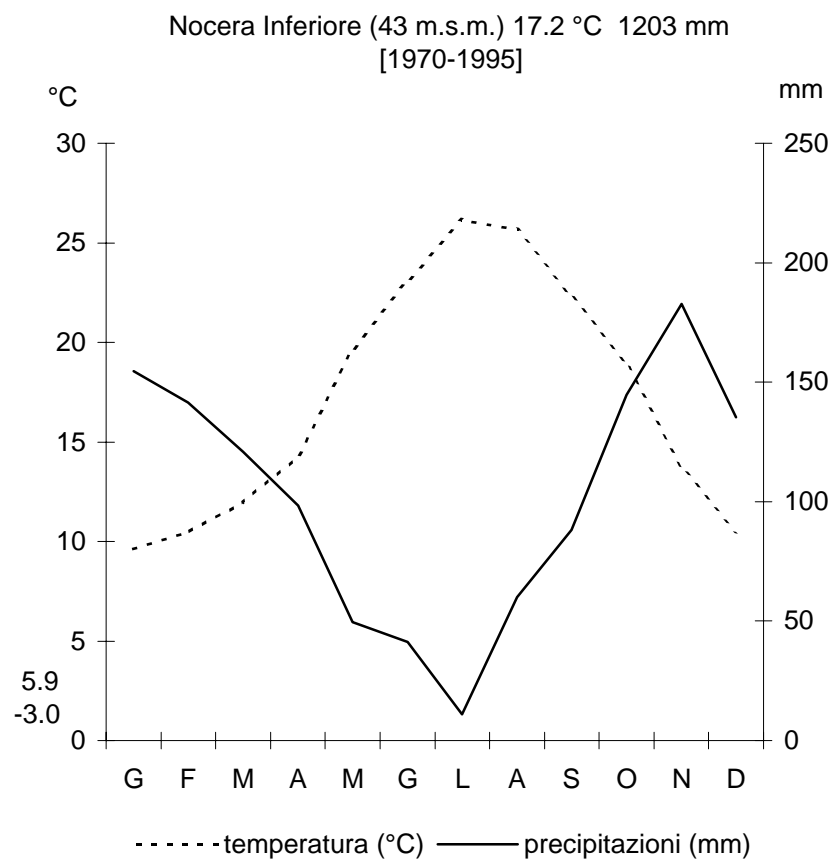


Figura 2.2. Climadiagramma di Walther e Leith costruito in base ai dati registrati nella stazione meteorologica di Nocera Inferiore nel periodo 1970-1995.

2.3 CARATTERISTICHE GEOLOGICHE

Il bacino del fiume Sarno ebbe origine nel Mesozoico dal prosciugamento di un'antica insenatura marina (D'Aponte, 1979). Il mare, ritirandosi, trascinò con sé una notevole quantità di materiali sciolti, mettendo a nudo le rocce sottostanti. Su di esse si depositarono formazioni calcaree nel Triassico superiore (monti Lattari), nel Cretacico e nell'Eocene (gruppi montuosi che circondano a NE la valle, dai Picentini ai monti dell'Irpinia). Tali formazioni calcaree furono in seguito ricoperte e confuse da masse sedimentarie.

Il successivo movimento tettonico del Pliocene e del Pleistocene creò un'ampia depressione morfostrutturale (graben), nota come Piana Campana, della quale il bacino del Sarno costituisce il limite meridionale (Ortolani e Aprile, 1978).

I fenomeni tettonici causarono il graduale approfondimento degli strati di roccia calcarea del Mesozoico e del Cenozoico, che rappresentano l'impalcatura fondamentale della Piana Campana. Su di essi si adagiarono, successivamente, materiali alluvionali, frammisti, sovrapposti o alternati a formazioni di origine vulcanica, che colmarono la depressione e dai quali si sono formati i suoli (Ortolani e Aprile, 1985).

Le spesse successioni di sedimenti causarono fenomeni di subsidenza a partire dal Pleistocene inferiore per tutto il Quaternario (Ortolani e Aprile, 1985) e tuttora il fondo del bacino sprofonda ad una velocità di circa 2 mm/anno (Adamo *et al.*, 1999).

Allo stato attuale, le rocce carbonatiche meso-cenozoiche, nei rilievi montuosi, affiorano con la relativa copertura terrigena miocenica, mentre, in corrispondenza della valle del Sarno, sono dislocate ad una profondità di circa 2000 m, come substrato dei depositi quaternari della Piana Campana (Oliveri del Castillo, 1966; Finetti e Morelli, 1974).

La bassa valle del torrente Solofrana presenta caratteristiche differenti. A causa del sollevamento dell'area, avvenuto durante il Pliocene ed il Pleistocene, infatti, si verificarono un approfondimento della rete idrologica superficiale ed un sollevamento delle rocce calcaree, la cui profondità rispetto alla superficie del suolo, muovendosi dal fiume Sarno verso Solofra, si riduce a soli 200-380 m.

Alle fasi tettoniche distensive del Pleistocene sono riconducibili anche i fenomeni di vulcanismo, particolarmente attivi nell'area campana, che produssero l'edificio vulcanico del Somma-Vesuvio, localizzato a NO della valle. Esso è un vulcano-strato costituito da un edificio più antico, il Somma, di età inferiore ai 30000 anni, nella cui caldera di esplosione, in seguito all'eruzione pliniana del 79 d.C., sorse l'edificio più recente, il Vesuvio. L'attività vulcanica di quest'ultimo è stata caratterizzata da manifestazioni laviche effusive alternate a

periodi di attività esplosiva e si è momentaneamente interrotta a partire dal marzo del 1944 (Jemma, 1992).

Le molte e differenti eruzioni del Somma-Vesuvio, nonché quelle dei Campi Flegrei (sistema vulcanico poligenico ad ovest di Napoli) hanno dato luogo alla deposizione di prodotti piroclastici litificati e sciolti (pomici, ceneri e lapilli) che si rinvencono, frequentemente, nei suoli montani, intercalati gli uni agli altri, e, nei suoli della piana del Sarno e delle valli interne, frammisti a materiali alluvionali.

La distribuzione di questi materiali non è omogenea, in quanto dipende dalla direzione del vento durante l'eruzione, dalla distanza dal vulcano attivo e, soprattutto, dai processi di erosione che, durante e dopo la deposizione vulcanica, hanno accumulato a valle il materiale vulcanico presente sui pendii delle montagne. Ciò spiega perché nei monti Lattari, più vicini al Vesuvio, si trovano i depositi delle eruzioni 1944 e del 79 d.C. (Pompei), mentre nelle montagne più lontane dal Vesuvio si ritrovano depositi di pomici di altre importanti eruzioni: Sarno, Mercato (8000 a. C.), Avellino (3750 a.C.), Pollena (500 a.C.). Tufi, lapilli, scorie e ceneri vulcaniche, provenienti dal vicino apparato vulcanico del Somma-Vesuvio, si ritrovano con maggiore frequenza nella porzione occidentale della piana del Sarno (Adamo *et al.*, 1999).

2.4 CARATTERISTICHE PEDOLOGICHE

I suoli del bacino del fiume Sarno possono essere divisi in tre sistemi pedologici: i suoli della piana del fiume Sarno, quelli delle valli interne e quelli delle montagne calcaree.

L'area di studio della valle del torrente Solofrana è compresa nel sistema pedologico dei suoli delle valli interne. In tale sistema il fondo valle è costituito da depositi di tufo grigio campano di età pliocenica, cui si sono sovrapposti depositi fluviolacustri del Pleistocene inferiore, materiali piroclastici rimaneggiati e materiali detritico-alluvionali, in gran parte provenienti dalla degradazione dei versanti dei rilievi calcarei. Il substrato presente al di sotto dei depositi citati è costituito da strutture carbonatiche.

Le pendenze sono comprese tra l'1% ed il 5%. L'altitudine varia da 42 a 150 m l.s.m. (Adamo *et al.*, 1999).

Tale sistema è suddiviso in tre sottosistemi:

- le valli principali attraversate dai torrenti Solofrana e Cavaiola
- le valli secondarie di Bracigliano e Siano
- la bassa valle dove i due affluenti Cavaiola e Solofrana convergono

I principali processi di formazione del suolo sono colluviali ed alluvionali. I suoli, formati in seguito all'erosione e al successivo accumulo a valle del materiale vulcanico presente sui pendii delle montagne, sono molto profondi e fertili. Presentano, generalmente, un anomalo spessore dell'orizzonte Bw, che può arrivare ad una profondità di 1-3 m, ed una struttura molto porosa, con presenza di pallottole fecali. I suoli hanno tessitura tendenzialmente sabbiosa e mostrano moderate o spiccate proprietà andiche (Terribile e Di Gennaro, 1996).

2.5 CARATTERISTICHE IDROLOGICHE ED IDROGEOLOGICHE

La rete idrografica della valle del Sarno (figura 2.1) è riconducibile essenzialmente ai torrenti Solofrana e Cavaiola, che raccolgono le acque delle corrispondenti valli interne, e si riuniscono nell'Alveo Comune nocerino, che, all'altezza di San Marzano sul Sarno, sbocca trasversalmente nel fiume Sarno. L'estensione della rete idrografica è di 438.97 km².

Il fiume Sarno nasce presso l'omonimo centro abitato, alla base di formazioni calcaree dell'Appennino campano (monti di Sarno) ad una quota di 30 m l.s.m. e percorre 24 km, fino alla foce, localizzata presso lo scoglio di Rovigliano, nel golfo di Castellammare di Stabia.

Il torrente Solofrana nasce in località S.Agata Irpina, dal monte Garofalo, a circa 1600 m l.s.m., attraversa i comuni di Solofra, Montoro Superiore, Mercato San Severino e, percorso un tratto su viadotto, confluisce nell'alveo comune nocerino, all'altezza di Nocera Inferiore. L'intero corso del torrente è lungo circa 20 km.

Il torrente Cavaiola ha origine in località Epitaffio, presso Cava dei Tirreni ed ha una lunghezza complessiva di circa 4 km.

Il reticolo idrografico è arricchito da un gran numero di affluenti secondari e di fossi, per uno sviluppo lineare complessivo di circa 1.630 km. Completa il reticolo un ingente numero di canali di bonifica, che contribuiscono al drenaggio delle acque superficiali e consentono la distribuzione di portate irrigue (Commissione sul Sarno, 2005). L'asta fluviale del Sarno e dei suoi affluenti è stata da tempo oggetto di sistemazioni idrauliche per la regimentazione delle portate. Molti interventi hanno, tuttavia, sostanzialmente stravolto l'assetto naturale del reticolo idrografico. In particolare, la trasformazione di alvei in strade e la tombatura degli stessi costituiscono ostacolo al naturale deflusso delle portate con il conseguente insorgere del rischio di esondazioni.

Nel bacino del fiume Sarno coesistono litotipi con comportamenti idrogeologici differenti: litotipi vulcanici (lave, materiali piroclastici sciolti e tufi), litotipi carbonatici (calcari, dolomie), litotipi detritico-alluvionali (depositi fluviolacustri, sabbie dunali e di spiaggia, detriti di falda e piroclastiti risedimentate), con permeabilità variabile, per diverso grado di porosità nei termini sciolti e di fessurazione in quelli litoidi (Celico, 1978).

La circolazione idrica sotterranea presenta zone di accumulo preferenziali, quali l'apparato vulcanico del Somma-Vesuvio ed i massicci carbonatici dei monti Lattari e dei monti di Sarno, e zone di deflusso, costituite dalle valli del Solofrana e del Cavaiola e dalla piana del Sarno. Lo schema generale mostra un flusso d'acqua sotterranea da N-NE a S-SO verso il mare. Le falde della piana del Sarno e delle valli del Solofrana e del Cavaiola sono alimentate

dal sistema di acque sotterranee dei monti Lattari (circa 65 milioni di m³/anno), dei monti di Sarno (circa 5-10 milioni di m³/anno) e dell'apparato vulcanico del Somma-Vesuvio (circa 15 milioni di m³/anno) (Cassa del Mezzogiorno, 1983). Un ulteriore apporto idrico proviene dal bacino dei Regi Lagni (circa 10 milioni di m³/anno), ubicato a nord del bacino del Sarno. Questo apporto avviene tramite una zona di drenaggio sotterraneo preferenziale, localizzata a sud-est di Poggiomarino (Celico *et al.*, 1991).

Il deflusso sotterraneo avviene secondo uno schema a più falde sovrapposte. Infatti, a una serie di falde freatiche molto superficiali, strettamente interagenti, si aggiunge un'ulteriore falda profonda a pressione (50-60 m). Le due falde sono separate da un orizzonte tufaceo che, per la sua tipica fratturazione colonnare, costituisce uno strato semipermeabile. La principale differenza tra le due falde è rappresentata dalla ricarica, in quanto quella superficiale è alimentata per lo più da apporti meteorici diretti, mentre la più profonda è alimentata prevalentemente dal sistema di acque sotterranee delle strutture carbonatiche limitrofe (Commissione sul Sarno, 2005). L'acqua non può percolare in basso e la falda più bassa pompa acqua verso quella più alta, cosicché i rivoli sotterranei convergono tutti verso la falda freatica superficiale che è perciò molto cospicua. Essa scorre su tratti debolmente inclinati, a piccole profondità e spesso emerge in superficie alimentando il fiume Sarno. In tal modo il regime idrografico del fiume, per effetto dell'azione bilanciante degli apporti di falda, appare più regolare di quanto comporterebbe l'andamento pluviometrico, caratterizzato da periodi estivi siccitosi alternati a periodi invernali piovosi. Nella valle del torrente Solofrana, a differenza di quanto avviene nella piana del Sarno, è il reticolo idrografico superficiale ad alimentare la falda. (Celico, 1994, Adamo *et al.*, 1999). Gli sbocchi principali delle falde sono costituiti dal fiume Sarno e dal mare (Celico *et al.*, 1991).

Il complesso sistema idrico superficiale e sotterraneo rappresenta un notevole rischio di inquinamento delle falde. L'apporto di sostanze inquinanti, diretto, per lo sversamento di scarichi industriali ed urbani nelle acque superficiali, ed indiretto, per percolazione di inquinanti deposti sul suolo, ha determinato uno scadimento di qualità delle falde superficiali. Lo strato semimpermeabile tufaceo, in condizioni indisturbate, potrebbe assicurare una sorta di protezione delle falde profonde; la presenza, però, di migliaia di pozzi, spesso non completati a regola d'arte, ha determinato una messa in comunicazione pressoché continua tra le due falde, per cui anche quella profonda è stata compromessa dalle attività antropiche (Commissione sul Sarno, 2005).

2.6 USO DEL SUOLO

La valle del torrente Solofrana, è caratterizzata da un'intensiva attività agricola che, oggi come in passato, rappresenta un'importante fonte di reddito, sia per i proprietari coltivatori dei fondi, sia per la manodopera fissa ed avventizia della zona. Nelle zone pianeggianti, è consistente la produzione di alberi da frutta, mentre nel comprensorio pedocollinare-montano, sui pendii meridionali, sono presenti terrazzamenti con orti, alberi da frutta e vigneti e, sui pendii a nord, boschi di castagno. Tuttavia, negli ultimi decenni il settore appare in crisi. I motivi di tale crisi sono riconducibili alla crescita urbana ed industriale dell'area negli ultimi 60 anni, che ha causato, e tuttora causa, non pochi problemi al mantenimento e alla tutela del suolo.

2.7 LA SITUAZIONE ATTUALE DI DEGRADO AMBIENTALE

Lo sversamento di acque reflue industriali, provenienti dalle concerie, ha causato un graduale deterioramento della qualità originaria delle acque.

La valle del torrente Solofrana è caratterizzata da suoli molto fertili. L'intensa attività agricola e le attività industriali hanno, tuttavia, prodotto una progressiva degradazione delle risorse naturali. In particolare, numerose concerie, presenti fra Mercato San Severino, Solofra e Fisciano, hanno causato, in epoche passate una contaminazione da Cr delle acque, in seguito allo sversamento nel torrente dei reflui ricchi in Cr, insufficientemente o totalmente non trattati, (Basile *et al.*, 1985). Più recentemente, è stata osservata una diminuzione del contenuto di Cr nelle acque, (Adamo *et al.*, 2001), mentre i sedimenti fluviali (De Vivo *et al.*, 2003) ed i suoli della valle contengono ancora quantità di Cr e di altri elementi in traccia superiori ai naturali livelli di *background* (Adamo *et al.*, 2003). Accanto all'irrigazione del suolo con le acque contaminate del torrente (proibita a partire dal 1989) e all'uso indiscriminato di pesticidi e fertilizzanti ricchi di elementi in traccia, un ruolo importante nel progressivo arricchimento in metalli in traccia dei suoli della valle è attribuibile alle inondazioni, che si susseguono periodicamente, in seguito ad eventi piovosi di forte intensità, a causa della debolezza degli argini e della scarsa manutenzione degli stessi. Secondo le perizie delle Amministrazioni locali, ogni anno circa 400 ettari sarebbero interessati da inondazioni (Consorzio di Bonifica Integrale dell'Agro Sarnese Nocerino, 1996). In seguito agli straripamenti, le acque del torrente depositano sul suolo sottili strati di sedimenti contaminati di frazione granulometrica fine. Quando, invece, allo straripamento si associa

anche la rottura degli argini, vengono deposte sul suolo elevate quantità di sedimenti grossolani e fini, in strati con spessore di circa 20-30 cm, i quali, di solito, una volta essiccatasi vengono rimossi meccanicamente dagli agricoltori.

Già negli anni '70, con il “Progetto Speciale per il Disinquinamento del Golfo di Napoli”, si avviarono azioni per il disinquinamento del bacino del Sarno, dando inizio ad una storia che, a più di trenta anni di distanza, nonostante le continue attenzioni riservate ad essa dalle istituzioni, non è ancora giunta a una conclusione. Gli interventi di recupero ambientale, previsti nell’ambito del “Progetto Speciale per il Disinquinamento del Golfo di Napoli” (Cipe-1972), consistevano nella realizzazione di un impianto di depurazione di tipo chimico-fisico delle acque di scarico delle attività industriali della zona di Solofra (Consorzio Disinquinamento Solofra, Co.Di.So.), e di tre grossi impianti biologici di trattamento delle acque reflue civili, provenienti, rispettivamente, dai comprensori dell’alto Sarno, del medio Sarno e della foce del Sarno. Gli impianti biologici non sono mai entrati in funzione e, per quanto riguarda il Co.Di.So., soltanto le industrie ubicate nella zona ASI di Solofra sono collegate attraverso una rete di fognature industriali all’impianto di depurazione. Quelle ubicate fuori della zona ASI continuano a scaricare le acque reflue, senza alcun tipo di trattamento, sia nelle fogne comunali, sia direttamente nel torrente Solofrana. Tenuto conto dell’inadeguatezza degli interventi attuati, lo stato di contaminazione del fiume Sarno e dei suoi affluenti è andato via via aggravandosi, con ripercussioni gravissime sull’ambiente circostante (E.N.E.A., 1991).

Nel 1989, la profonda alterazione delle acque superficiali ha indotto le autorità locali a vietarne l’uso irriguo. La scarsa disponibilità e qualità delle acque superficiali ha costretto all’utilizzo delle acque sotterranee per usi civili, agricoli ed industriali. L’eccessiva emunzione di acqua dalle falde ne sta provocando un progressivo depauperamento. Inoltre, i pozzi, realizzati spesso senza un adeguato controllo tecnico, mettono in comunicazione falde situate a diversa profondità, e caratterizzate da differenti indici di qualità dell’acqua, causando la contaminazione anche delle acque delle falde profonde.

Con le delibere del 25 agosto 1992 e del 5 agosto 1994, il Consiglio dei Ministri ha dichiarato il bacino idrografico del fiume Sarno “area ad elevato rischio di crisi ambientale”, ai sensi delle leggi n.349/86 e n.305/89 del Ministero dell’ambiente.

Gli interventi del Commissario Straordinario per l’emergenza Sarno, in una prima fase, durata fino al luglio 1997, hanno essenzialmente mirato al completamento dello schema depurativo per l’Alto Sarno e alla definizione di quello per il Medio Sarno.

Tuttavia, il 14 aprile 1995, un decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri dichiarava ancora lo stato di emergenza, in ordine alla situazione socio-economico-ambientale venutasi a determinare nel bacino idrografico del fiume Sarno, ai sensi della legge n. 225/92.

Nel periodo 1995-2004 sono state riordinate per argomenti tutte le precedenti ordinanze commissariali, al fine di individuare il complessivo ambito di intervento della struttura commissariale.

Una Commissione parlamentare d'inchiesta sulle cause dell'inquinamento del fiume Sarno, istituita nel 2003, ha rivolto particolare attenzione alla questione del polo conciario di Solofra, che storicamente è stato indicato quale una delle principali fonti di inquinamento del fiume Sarno, ma che rappresenta anche una rilevante componente economica per l'intero territorio. In particolare, sono emerse le seguenti problematiche: mancato o insufficiente coordinamento tra le diverse istituzioni interessate e il Commissariato di Governo; insufficienti notizie in ordine alla eventuale presenza di infiltrazioni di natura criminosa nella gestione degli interventi di disinquinamento, con particolare riferimento alla titolarità degli appalti aggiudicati; presa d'atto della esistenza di un essiccatoio per l'essiccazione dei fanghi e di un deodorizzatore mai collaudati, e dunque mai utilizzati; possibile presenza di attività produttive abusive sinora mai accertata in sede di controlli; imperfetta attivazione del sistema di verifica e controllo delle attività da parte delle amministrazioni preposte secondo le normative vigenti; problematiche legate allo smaltimento delle acque di spruzzo, che non possono essere trattate per la mancanza delle prescritte autorizzazioni amministrative presso l'impianto del CO.DI.SO., e sono dunque trattate presso altri impianti con aggravio di costi; necessità di interventi di manutenzione ordinaria e straordinaria per l'impianto di depurazione di Solofra; accertamento della attività svolta dagli impianti di depurazione di competenza dell'ASI di Avellino; questione relativa all'attuale gestione degli impianti di depurazione di Solofra e Mercato S. Severino con riferimento a questioni di carattere sia tecnico che amministrativo; diffuso fenomeno di abusivismo edilizio; mancata manutenzione degli argini; necessità di rinaturalizzare gli alvei dei torrenti Solofrana e Cavaiole (Commissione parlamentare, 2005). Nel periodo 2001-2003, l'A.S.L. AV 2 ha evidenziato che «il torrente Solofrana presenta un inquinamento industriale di natura tossica sia organica che inorganica».

Una "campagna cuoio concerie" del Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, nel periodo 2003-2004, ha rilevato nel polo conciario di Solofra un livello d'illegalità pari al 41.7%, di cui l'8% relativo ad inquinamento delle acque e ben il 37.1% relativo all'inquinamento del suolo (Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, 2004).

La problematica, come si può notare, risulta estremamente complessa. Inoltre, grazie ad una progressiva presa di coscienza da parte della collettività circa i problemi legati alla contaminazione del suolo, la stessa Commissione parlamentare ha auspicato un approfondimento relativo anche all'inquinamento del suolo in seguito alle esondazioni del torrente Solofrana, in relazione ai problemi di igiene e salute pubblica, e di danni apportati alle colture agrarie (Commissione parlamentare, 2005).

3. SCOPO DEL LAVORO

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di studiare la problematica della contaminazione da elementi in traccia di suoli e sedimenti della Valle del torrente Solofrana.

A tale scopo, sono state condotte indagini, finalizzate:

- 1) allo studio dell'effetto di un numero crescente di esondazioni del torrente Solofrana sulle principali proprietà fisiche e chimiche del suolo, sul contenuto totale e sulle forme geochemiche di Cu, Cr, Ni e Zn;
- 2) all'accertamento delle variazioni spaziali del contenuto totale e della ripartizione delle forme geochemiche di Cu, Cr, Ni e Zn in sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del torrente Solofrana;
- 3) alla caratterizzazione delle frazioni granulometriche fini ($\varnothing < 2.0 \mu\text{m}$ e $\varnothing < 0.1 \mu\text{m}$) di suolo e sedimento fluviale. Tale indagine è stata condotta:
 - su sezioni sottili di campioni indisturbati di suolo, al fine di evidenziare la distribuzione dei sedimenti all'interno della matrice suolo ed eventuali fenomeni di traslocazione in profondità di frazioni fini, con possibilità di trasporto dei contaminanti ad esse associati;
 - su campioni sciolti delle frazioni $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ di suolo e sedimento, al fine di studiare la composizione mineralogica delle frazioni fini ed accertarne le quantità di Cu, Cr, Ni e Zn associate alle componenti minerale ed organica;
- 4) allo studio delle modalità di ritenzione dei metalli Cr e Zn, aggiunti al suolo in quantità crescenti, attraverso l'analisi della distribuzione dei metalli tra le diverse forme geochemiche, e, per lo Zn, l'accertamento della disponibilità biologica.

4. MATERIALI E METODI

4.1 SUOLI E SEDIMENTI OGGETTO DI STUDIO

4.1.1 Effetto delle esondazioni del torrente Solofrana sul contenuto di elementi in traccia dei suoli

L'indagine ha riguardato tre aree (E1, E2 ed E3) soggette ad inondazioni del torrente Solofrana ed un'area (C_E) non esposta ad inondazioni (figura 4.1). I suoli, tutti ubicati nel Comune di Mercato San Severino ed appartenenti al gruppo Humic Haplustand (Soil Survey Staff, 1998), al momento del campionamento erano incolti da 5 anni e ricoperti da vegetazione erbacea spontanea. I suoli inondati erano stati interessati da un numero crescente di eventi esondativi: 1) E1, inondato nel 1981; 2) E2, inondato nel 1981 e nel 1993; 3) E3, inondato nel 1981, nel 1993 e nel 1998 (figura 4.2). In seguito a ciascun'inondazione, gli strati di sedimenti depositati sul suolo, una volta essiccati, erano stati rimossi mediante ruspe. Il suolo C_E, situato in un'area non esposta ad inondazioni, è stato utilizzato come suolo controllo. Nell'ottobre 2002, subito dopo un'ulteriore inondazione del Solofrana, è stato prelevato un campione di sedimenti fluviali depositati sul suolo E3 (S_E), prima che venisse rimosso.

In tutte le aree, è stato effettuato un campionamento secondo lo schema a "W": sono stati prelevati cinque sottocampioni indipendenti di suolo sciolto ad una profondità di 0-10 cm.

I cinque sottocampioni di ciascun suolo sono stati essiccati all'aria, setacciati a 2.0 mm ed analizzati separatamente.

Dei suoli C_E ed E3 sono anche stati aperti e descritti i profili pedologici (tabelle 4.1 e 4.2) e sono stati prelevati campioni di suolo indisturbati dagli orizzonti.

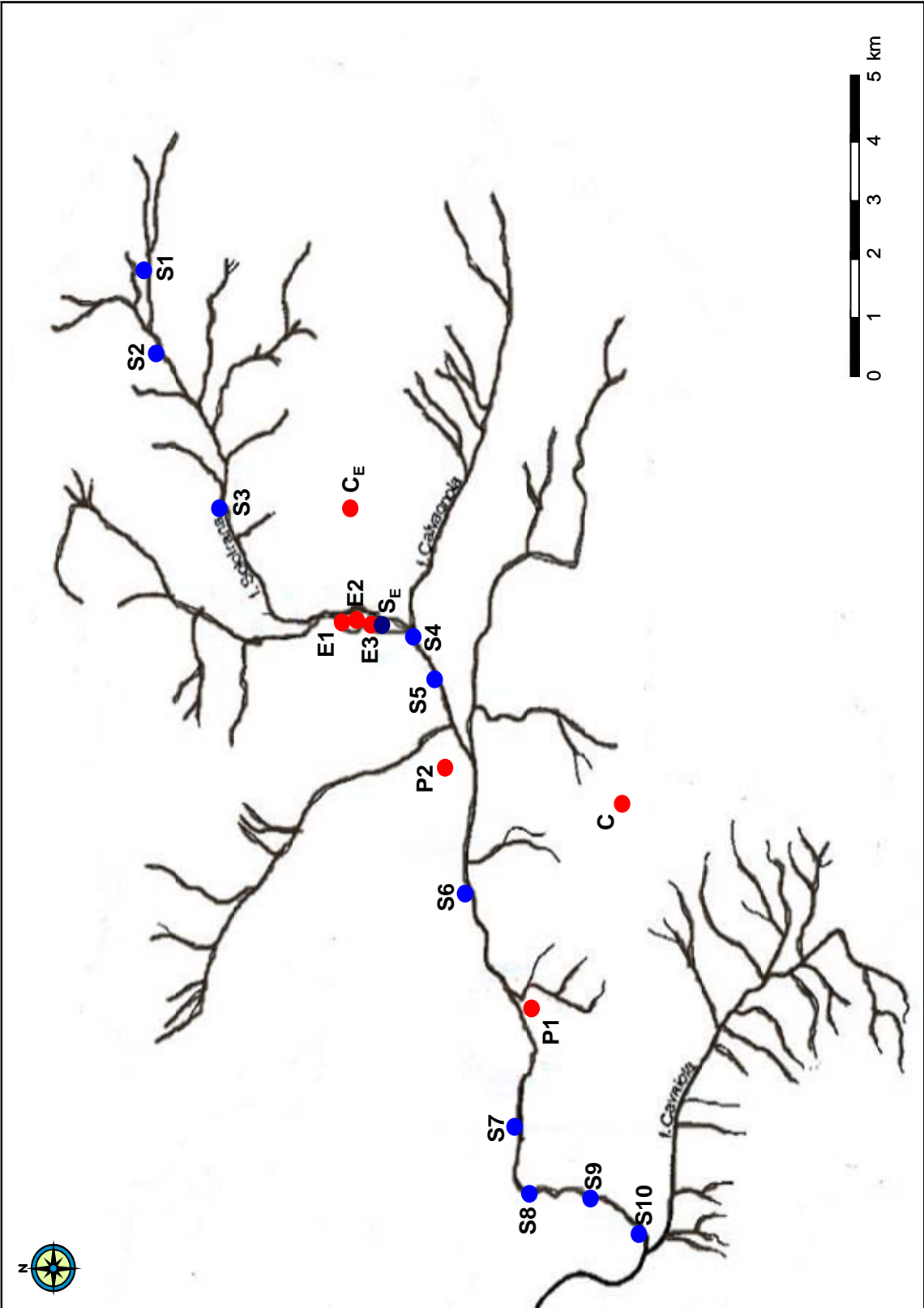


Figura 4.1. Siti di campionamento di suoli (in rosso) e sedimenti (in azzurro) nella valle del torrente Solofrana

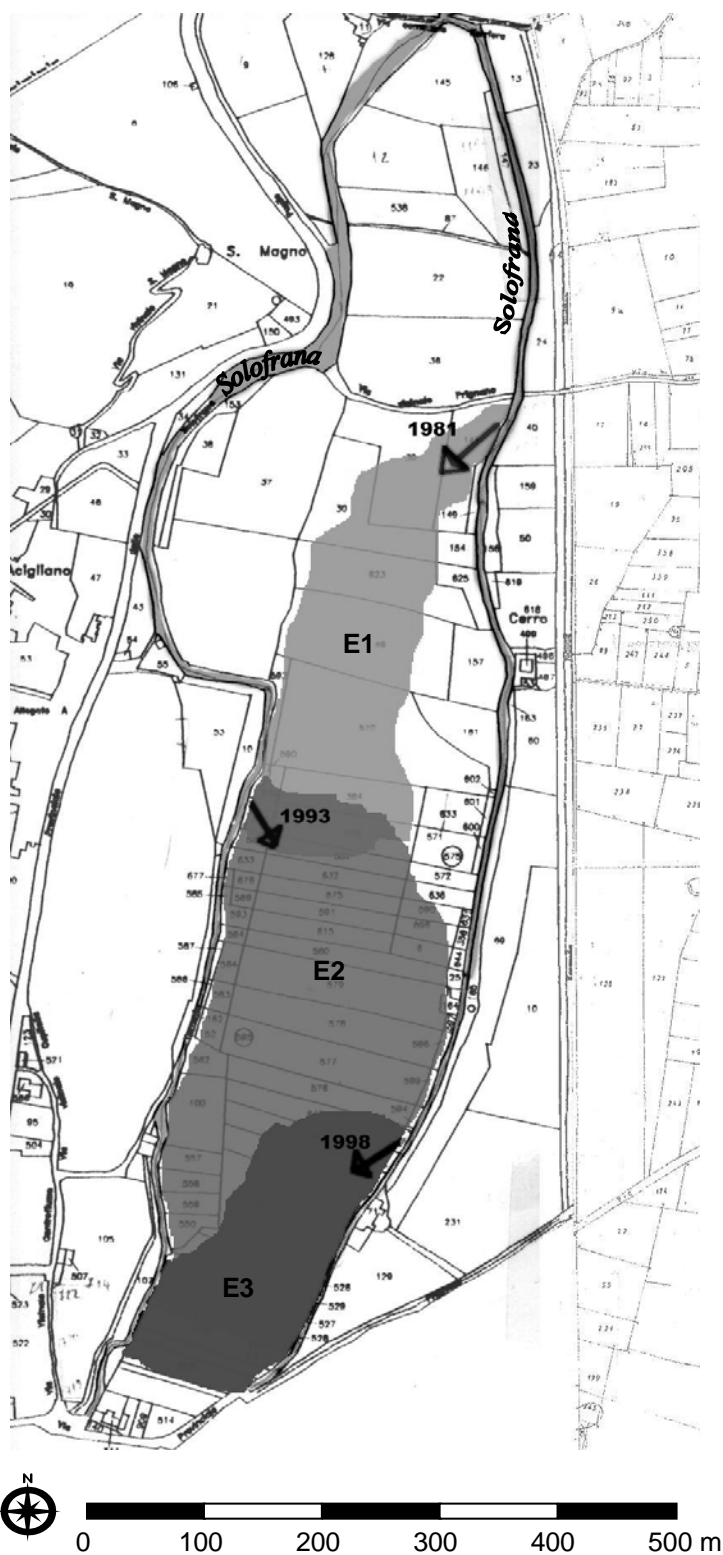


Figura 4.2. Ubicazione dei suoli E1, E2 ed E3. Le tre aree, soggette a numero crescente di inondazioni, sono delimitate in differenti gradazioni di grigio. Le frecce indicano il punto di rottura degli argini e la direzione di scorrimento dell'acqua delle tre inondazioni.

Tabella 4.1. Breve descrizione del profilo del suolo C_E.

Orizzonte	Profondità (cm)	Colore (umido)	Frammenti di roccia (%)	Struttura	Tessitura	Consistenza (secco)	Carbonati (effervescenza)
Ap	0-20	10YR 3/2	10	granulare e poliedrica subangolare fine	Franco-sabbiosa	tenera	nessuna
Bw	20-50	10YR 3/3	5	poliedrica subangolare fine e media	Franco-sabbiosa	tenera	nessuna
BC1	50-80	10YR 4/2	10-15	poliedrica subangolare fine e media	Franco-sabbiosa	leggermente dura	nessuna
BC2	80-100	10YR 4/2	10-12	poliedrica subangolare media	Sabbioso-franca	leggermente dura	molto debole
BC3	100-110	10YR 4/2	15	poliedrica subangolare media	Sabbioso-franca	sciolta	nessuna

Tabella 4.2. Breve descrizione del profilo del suolo E3.

Orizzonte	Profondità (cm)	Colore (umido)	Frammenti di roccia (%)	Struttura	Tessitura	Consistenza (secco)	Carbonati (effervescenza)
A1	0-10	10YR 3/3	20	poliedrica subangolare fine e angolare media	Franca	dura	moderata
A2	10-20	2.5Y 4/2	3	poliedrica subangolare fine	Franco-sabbiosa	moderatamente dura	debole
Bw1	20-35	10YR 4/2	1	poliedrica subangolare fine	Franco-sabbiosa	moderatamente dura	molto debole
Bw2	35-40+	10YR 4/2	1	poliedrica subangolare media	Franco-sabbiosa	moderatamente dura	nessuna

4.1.2 Contenuto e forme chimiche di elementi in traccia in sedimenti prelevati lungo il corso del torrente Solofrana

L'indagine ha interessato dieci campioni sedimento (S1-10), prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana (figura 4.1), dalla sorgente (Comune di Solofra), fino alla confluenza nell'Alveo Comune nocerino (Comune di Nocera Inferiore). Ciascun campione è costituito da un miscuglio di due o tre subcampioni, prelevati in punti distanti tra loro circa 1 m, ad una profondità di 5-30 cm, escludendo ciottoli e clasti di grosse dimensioni.

I campioni sono stati essiccati a 40 °C e setacciati a 2.0 mm.

4.1.3 Proprietà mineralogiche e contenuto di elementi in traccia delle frazioni granulometriche fini di suoli e sedimenti fluviali della valle del torrente Solofrana

Lo studio ha interessato suoli (P1, P2 e C) e sedimenti fluviali (S_E) della valle del Solofrana (figura 4.1).

Il suolo P1 (figura 4.3, tabella 4.3) è ubicato nel Comune di Roccapiemonte, a circa 10 m dal Solofrana. Il suolo, destinato a frutteto, è soggetto periodicamente ad inondazioni del torrente. Le acque del Solofrana depositano sulla superficie del suolo un sottile strato limoso di colore nero ben distinguibile dal materiale sottostante. Fino al 1989, inoltre, il suolo è stato irrigato con le acque del torrente (negli anni successivi con acque di falda). Le principali proprietà fisiche e chimiche del suolo ed il contenuto totale di elementi in traccia sono riportate nelle tabelle 4.4 e 4.5. Da ciascun orizzonte sono stati prelevati campioni di suolo sciolto e campioni indisturbati.

Il suolo P2 (figura 4.4, tabella 4.6) è situato in località Costa, frazione del Comune di Mercato San Severino, in un'area agricola coltivata a frutteto consociato ad ortive, a circa 15 km dal torrente. Il suolo è stato irrigato con acqua proveniente dal Solofrana fino al 1992 (nonostante un divieto risalente al 1989). Dal 1992 al 1994 è stata usata per l'irrigazione acqua del torrente mista ad acqua di falda. Dal 1995 è stata utilizzata unicamente acqua di falda. Le principali proprietà fisiche e chimiche del suolo ed il contenuto totale di elementi in traccia sono riportate nelle tabelle 4.7 e 4.8. Da ciascun orizzonte, fino alla profondità di 123 cm, sono stati prelevati campioni di suolo sciolto e campioni indisturbati.

Il suolo C (utilizzato come suolo controllo) è ubicato in località Acquarola, frazione del comune di Mercato San Severino. Il suolo ha caratteristiche simili a quelle dei suoli P1 e P2, ma non è mai stato interessato dallo straripamento del Solofrana, né dall'uso di acque irrigue

contaminate. Le principali proprietà fisiche e chimiche ed il contenuto totale di elementi in traccia sono riportate nelle tabelle 4.9 e 4.10. È stato prelevato un campione di suolo sciolto, a 0-30 cm di profondità.

Le caratteristiche del sedimento S_E sono riportate nel paragrafo 4.1).

Tutti i campioni di suolo e di sedimenti sono stati essiccati all'aria e setacciati a 2.0 mm. Un solo campione di suolo è stato mantenuto sempre umido, per verificare la presenza di halloysite a 1.00 nm.

Tabella 4.3. Breve descrizione del profilo P1, situato in un'area soggetta a periodiche inondazioni del Solofrana.

Orizzonte	Profondità (cm)	Colore (umido)	Scheletro	Struttura	Limite inferiore	Tessitura
C1	0-5	2.5Y 3/2	scarso con pomici frequenti di piccole dimensioni (5-7 mm)	lamellare fine debolmente sviluppata, tendente al massivo	abrupto lineare	limoso-argillosa
C2	5-8	10YR 6/4	scarso con pomici frequenti di piccole dimensioni (5-7 mm)	lamellare fine debolmente sviluppata, tendente al massivo	abrupto lineare	sabbioso-limosa
Apb	8-60	10YR 5/4	scarso con pomici frequenti di piccole dimensioni (5-7 mm)	poliedrica subangolare media moderatamente sviluppata	chiaro lineare	sabbioso-limosa
Bwb	60-130	10YR 5/4	assente	poliedrica subangolare media moderatamente sviluppata	sconosciuto	sabbioso-limosa

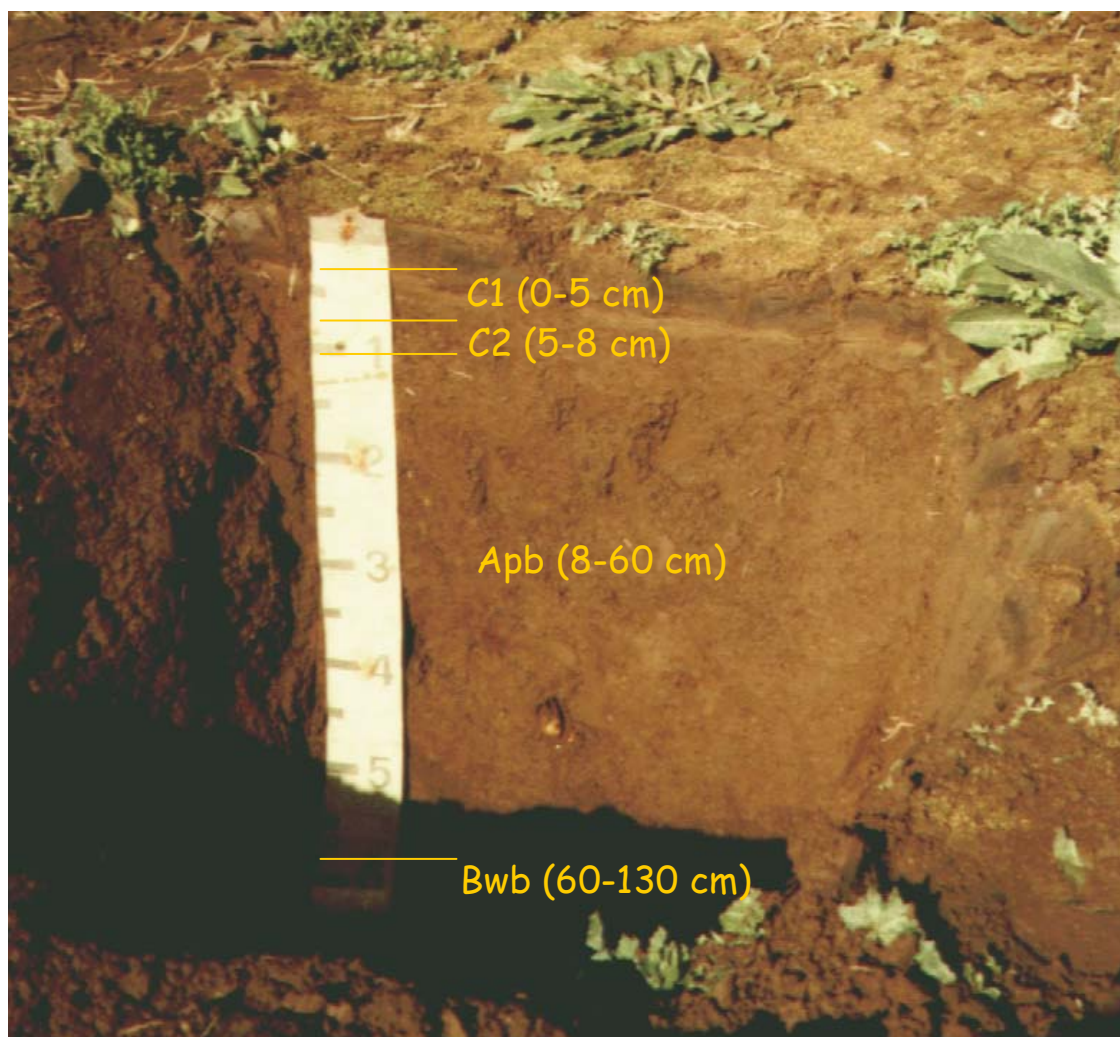


Figura 4.3. Profilo pedologico del suolo interessato da esondazioni periodiche del torrente Solofrana (P1)

Tabella 4.4. Principali proprietà fisiche e chimiche dei campioni di suolo prelevati dai diversi orizzonti del profilo P1.

Orizz.	Frazioni granulometriche					pH		C.O.	N tot	C/N	CSC	Carbonati	Si _o	Al _o	Fe _o	Al _o +½Fe _o
	sabbia grossa (2000-200 µm)	sabbia fine (200-20 µm)	limo (20-2 µm)	argilla ($<2\text{ }\mu\text{m}$)	H ₂ O	NaF										
%					g kg ⁻¹		g kg ⁻¹		mmol ₍₊₎ kg ⁻¹		g kg ⁻¹		%			
C1	0.0	21.5	52.1	26.4	7.1	10.7	47	4.3	10.9	474	133	1.48	2.27	1.32	2.9	
C2	0.7	49.8	28.7	20.8	7.7	10.6	27	2.9	9.3	339	166	1.21	1.81	1.23	2.4	
Apb	8.1	37.7	29.9	24.3	7.0	10.0	14	1.8	7.8	370	90	0.92	1.23	0.92	1.7	
Bwb	2.8	39.6	34.1	23.5	7.7	10.5	11	1.4	7.9	381	131	1.11	1.50	0.83	1.9	

Tabella 4.5. Contenuto totale di elementi in traccia negli orizzonti del profilo P1.

Profondità cm	mg kg ⁻¹			
	Cu	Cr	Ni	Pb
0-5	77	219	56	98
5-8	104	335	60	58
8-60	239	187	80	33
60-130	70	62	75	23

Tabella 4.6. Breve descrizione del profilo P2, situato in un'area irrigata ripetutamente con acque contaminate del Solofrana.

Orizzonte	Profondità (cm)	Colore (umido)	Scheletro	Struttura	Limite inferiore	Tessitura
Ap	0-5	10YR 4/2	scarso con pomici di dimensioni medie (5-20 mm)	granulare fine e poliedrica subangolare media moderatamente sviluppata	chiaro ondulado	limoso-sabbiosa
2Bb	5-14	10YR 4/2	assente	granulare media e poliedrica subangolare grande moderatamente sviluppata	chiaro ondulado	limoso-sabbiosa
2Bwb1	14-59	5Y 4/2	assente	granulare media e poliedrica subangolare grande moderatamente sviluppata	graduale lineare	limoso-sabbiosa
2Bwb2	59-123	5Y 4/2	scarso con pomici di piccole dimensioni (2-5 mm)	poliedrica angolare fine e poliedrica angolare grande moderatamente sviluppata	graduale lineare	limoso-sabbiosa
2Bwb3	123-185	5Y 4/4	assente	poliedrica angolare media e poliedrica angolare grande moderatamente sviluppata	sconosciuto	limoso-sabbiosa

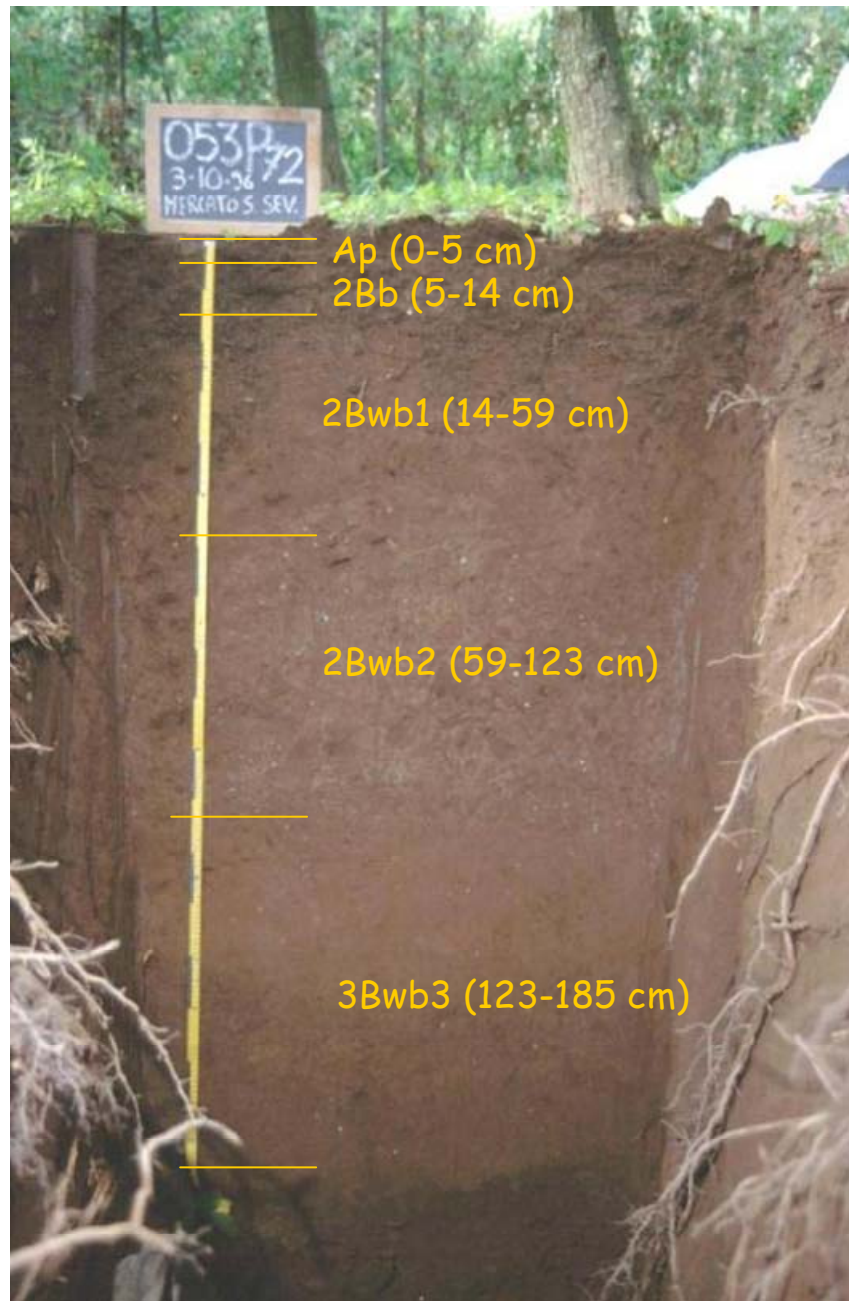


Figura 4.4. Profilo pedologico del suolo irrigato con acque del torrente Solofrana (P2)

Tabella 4.7. Principali proprietà fisiche e chimiche dei campioni di suolo prelevati dai diversi orizzonti del profilo P2.

Orizzonte	Frazioni granulometriche				pH H ₂ O	C.O.	N tot	C/N	CSC	Si ₀	Al ₀	Fe ₀	Al ₀ +½Fe ₀
	sabbia grossa (2000-200 μm)	sabbia fine (200-20 μm)	limo (20-2 μm)	argilla (<2 μm)									
	%					g kg ⁻¹			cmol ₍₊₎ kg ⁻¹	%			
Ap	12.0	17.5	58.0	12.5	6.2	19	2.2	8.6	33	0.5	0.7	0.4	0.9
2Bb	15.4	21.6	49.5	13.5	6.0	19	2.4	7.9	31	0.4	0.4	0.3	0.6
2Bwb1	15.3	16.7	55.5	12.5	6.6	14	1.7	8.2	33	0.5	0.7	0.4	0.9
2Bwb2	25.5	17.5	44.0	13.0	7.0	11	1.3	8.5	28	0.4	0.6	0.4	0.8
2Bwb3	9.6	19.4	55.5	15.5	6.8	11	1.3	8.5	34	0.6	0.7	0.4	0.9

Tabella 4.8. Contenuto totale di elementi in traccia negli orizzonti del profilo P2.

Profondità cm	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb
	mg kg ⁻¹				
0-5	247	151	57	121	107
5-14	304	150	34	157	102
14-59	172	49	32	124	105
59-123	58	42	31	109	94
123-185	41	36	29	113	88

Tabella 4. 9. Principali proprietà fisiche e chimiche del suolo controllo C.

Profondità	Frazioni granulometriche				pH H ₂ O	C tot	N tot	C/N	Si _o	Al _o	Fe _o	Al _o +½Fe _o							
	sabbia grossa (2000-200 µm)	sabbia fine (200-20 µm)	limo (20-2 µm)	argilla ($<2\text{ }\mu\text{m}$)															
	%				g kg ⁻¹														
					%														
cm																			
0-30	19.6	32.7	32.6	15.1	7.6	21	2	10.5	1.28	1.70	1.00	2.2							

Tabella 4.10. Contenuto totale di elementi in traccia nel suolo controllo C.

Profondità cm	mg kg ⁻¹			
	Cu	Cr	Ni	Pb
0-30	110	45	41	63

4.1.4 Esperimenti di aggiunta al suolo di Cr e Zn

L'esperimento di aggiunta di Cr è stato condotto su quattro subcampioni di 400 g ciascuno, del suolo E1 (paragrafo 4.1), setacciato a 2.0 mm, messi in vaso, addizionati con quantità crescenti di Cr^{3+} (0, 50, 100 e 500 mg kg^{-1}) come soluzione acquosa di solfato di Crico $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, e mantenuti al 40% della capacità idrica massima per 30 giorni, a 25 °C al buio. I campioni di suolo, prima di essere analizzati, sono stati essiccati all'aria.

L'esperimento di aggiunta di Zn è stato condotto su campioni di suolo di superficie dei suoli P1 e P2 e C (figura 4.1), descritti nel paragrafo 4.3. Da ciascun campione di suolo setacciato a 2.0 mm ed essiccato all'aria, sono stati preparati cinque subcampioni, di 1000 g ciascuno, sistemati in vaso, ed addizionati con quantità crescenti di Zn (0, 100, 200, 400 e 1000 mg kg^{-1}) come soluzione acquosa di solfato di zinco (ZnSO_4), portando il suolo all'80% della capacità idrica massima. Tutti i subcampioni sono stati coperti con parafilm e lasciati indisturbati per 48 ore a temperatura ambiente, prima dell'estrazione della soluzione del suolo. Gli stessi trattamenti sono stati ripetuti su altri cinque subcampioni di 100 g ciascuno, utilizzati per l'analisi della distribuzione geochimica dei metalli in traccia.

L'estrazione della fase liquida del suolo è stata effettuata mediante Rhizon *Soil Moisture Samplers* (Rhizosphere Research Products). In ciascun vaso sono stati posti due Rhizon SMS per 24 ore. I campioni di soluzione del suolo estratti sono stati conservati in contenitori di plastica, in camera fredda a 4 °C, al buio.

4.2 METODOLOGIE ANALITICHE

4.2.1 Proprietà chimiche e chimico-fisiche di suoli e sedimenti

I campioni di suolo e sedimento studiati sono stati sottoposti alle seguenti determinazioni analitiche: *pH-H₂O* (rapporto suolo:acqua 1:2.5), *pH-CaCl₂* (rapporto suolo:CaCl₂ 1:2.5), *pH-NaF* (rapporto suolo:NaF 1:50) (Violante P. e Adamo, 2000); capacità di scambio cationico (CSC) (BaCl₂ a pH 8.2) (Gessa e Ciavatta, 2000); contenuto totale di *carbonati*, per calcimetria volumetrica, con calcimetro di Dietrich-Fruehling, (Loeppert e Suarez, 1996; Boero, 2000); contenuto di *fosfato disponibile*, secondo il metodo Olsen (1954) (Arduino e Barberis, 2000); contenuto di *potassio disponibile* (estrazione in EDTA a pH 4.65) (Lakanen ed Erviö, 1971; Leita e Petruzzelli, 2000). Il contenuto di *carbonio organico* è stato determinato secondo il metodo Walkley e Black (1934) (Sequi e De Nobili, 2000.a) ed contenuto *totale* di *azoto* secondo il metodo Kjeldahl (Bremner, 1996; Benedetti *et al.* 2000.a,b); nell'esperimento delle aggiunte di Zn, invece, è stato determinato il contenuto di *carbonio totale* ed *azoto totale* mediante analizzatore elementare Fisons NA 1500 CNS (Sequi e De Nobili, 2000.b).

Il contenuto delle *frazioni granulometriche* è stato determinato per setacciatura ad umido e sedimentazione (metodo della pipetta di Andreasen) dopo dispersione con ultrasuoni (20 kHz, 75W, per 15 minuti) (Mecella e Scandella, 2000) e la *tessitura* è stata definita in base alla classificazione dei suoli secondo l'International Soil Science Society (Yong e Warkentin, 1966).

La *densità apparente* (ρ) del suolo sistemato in vaso è stata determinata attraverso come rapporto tra la massa del suolo ed il volume da essa occupato.

La “*water holding capacity*” del suolo è stata determinata secondo il metodo messo a punto da Colin Campbell. In un imbuto contenente lana di vetro e collegato ad un cilindro graduato mediante un tubo flessibile chiuso con l'impiego di pinze di metallo, sono stati posti 50 g di suolo e sono stati aggiunti 100 mL di acqua deionizzata. Dopo 30 minuti di contatto, si è lasciato che l'acqua defluisse liberamente attraverso il suolo, rimuovendo le pinze. Dopo altri 30 minuti è stato misurato il volume di acqua raccolto nel cilindro. Per differenza tra il volume di acqua aggiunto ed il volume di acqua raccolto è stato calcolato il volume d'acqua trattenuto dal suolo e, tenendo conto dell'umidità già presente nel suolo, è stata calcolata la WHC.

4.2.2 Contenuto totale di elementi in traccia

Il contenuto totale di elementi in traccia è stato determinato su 500 mg di campione, mediante mineralizzazione in forno a microonde MILESTONE 900 con miscela (1:5) di HNO_3/HF ad una potenza massima di 600 Watt e per una durata di 24 minuti. I risultati analitici sono stati convalidati mediante l'uso di materiale certificato CRM-141.

4.2.3 Differenziazione e quantificazione delle forme geochimiche degli elementi in traccia

L'identificazione e quantificazione delle forme geochimiche degli elementi in traccia è stata effettuata su 1000 mg di campione, secondo la procedura di estrazioni chimiche sequenziali in tre *steps* (CH_3COOH 0.11 M, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.5 M, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4^+)$ 1 M), proposta dal *Measurement and Testing Programme* della Commissione europea (Ure and Davidson, 2002). L'estrazione è stata completata, sul residuo, mediante digestione acida in miscela (1:5) di HNO_3/HF in forno a microonde Milestone 900, ad una potenza massima di 600 W per 24 minuti. Per i soli campioni di sedimento prelevati dall'asta fluviale, l'estrazione è stata completata, sul residuo, con digestione acida in miscela di HCl/HNO_3 (3:1) (aqua regia). I risultati analitici sono stati convalidati mediante l'uso di materiale certificato BCR-701.

4.2.4 Dissoluzioni selettive

4.2.4.1 Estrazioni in ammonio ossalato acido

Le diverse forme di Al, Si e Fe nel suolo ed i metalli associati ad alluminosilicati a scarso ordine cristallino, quali materiali allofanici e para-allofanici ed imogolite, e ad ossidi (Al, Fe, Mn, Si) a scarso ordine cristallino, sono stati estratti in ammonio ossalato acido (Schwertmann, 1964; Violante A. e Adamo, 2000.b).

Il contenuto degli elementi nella soluzione estraente è stato determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico con l'impiego di apparecchiatura PERKIN ELMER AAnalyst 700.

4.2.4.2 Estrazioni in Na-ditionito-citrato e in Na-ditionito-citrato-bicarbonato (DCB)

Gli "ossidi liberi" del Fe, ovvero le diverse forme di Fe presenti nel suolo in specie non silicatiche, ed i metalli ad essi associati sono stati estratti in ditionito-citrato (Holmgren, 1976;

Violante A. e Adamo, 2000.a) dai campioni di frazione granulometrica < 2.0 mm, ed in ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra e Jackson, 1960) dai campioni di frazione granulometrica < 2.0 μm (precedentemente trattati con H_2O_2).

4.2.4.3 Estrazioni in ammonio acetato

Campioni delle frazioni granulometriche < 2.0 μm e < 0.1 μm sono stati trattati con ammonio acetato, secondo il terzo *step* della procedura BCR di estrazioni chimiche sequenziali (Ure e Davidson, 2002).

I campioni residui sono stati lavati più volte con acqua ultrapura, liofilizzati e conservati per successive analisi.

Il contenuto degli elementi in tutte le soluzioni estraenti è stato determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico con l'impiego di apparecchiatura PERKIN ELMER AAnalyst 700.

4.2.5 Preparazione delle sezioni sottili ed osservazioni al microscopio ottico

Campioni di suolo indisturbati sono stati prelevati usando scatole di Kubiena. Le sezioni sottili sono state preparate secondo la procedura descritta da Fitzpatrick (1984), dopo aver impregnato i campioni indisturbati di suolo in una resina di poliestere (crystic).

Le sezioni sottili sono state osservate al microscopio ottico a luce polarizzata piana ed incrociata.

4.2.6 Separazione delle frazioni granulometriche $\varnothing < 2.0$ μm e < 0.1 μm

Venti grammi di terra fine sono stati trattati per la distruzione della sostanza organica. I campioni così ottenuti ed altri campioni di 10 g di terra fine, non sottoposti a trattamento con H_2O_2 , sono stati dispersi in acqua ultrapura con NaCl 1N e con ultrasuoni. La frazione granulometrica < 2.0 μm è stata separata mediante centrifugazione a 1000 giri/minuto. Una parte di ciascun campione ottenuto è stata preparata per le successive analisi mediante flocculazione con CaCl_2 1N, eliminazione dell'eccesso di acqua per sifonaggio, e dei cloruri mediante dialisi, e liofilizzazione. La parte restante di ciascun campione è stata utilizzata per la separazione della frazione granulometrica < 0.1 μm .

È stata realizzata, inoltre, una misura semiquantitativa della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$: prima del trattamento con CaCl_2 1N, dalla sospensione ottenuta per centrifugazione, sono stati prelevati 10 ml, della cui parte solida è stato determinato il peso dopo essiccamento a 105°C . Noti il volume totale ed il peso del campione di terra fine di partenza, sono stati calcolati la massa della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ ed il suo valore percentuale rispetto alla frazione granulometrica $< 2.0 \text{ mm}$.

I campioni della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, dispersi con NaCl 1N e con ultrasuoni, sono stati centrifugati a 8000 giri mediante ultracentrifuga Beckman J2-21, con rotore a flusso continuo JCF-Z per la separazione della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$. I campioni così ottenuti sono stati fatti flocculare con CaCl_2 1N, l'eccesso di acqua è stato eliminato per sifonaggio, i cloruri sono stati eliminati mediante dialisi ed i campioni sono stati liofilizzati. La frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$ è stata separata anche dai campioni della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ trattati con ammonio ossalato acido e DCB.

4.2.7 Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)

I campioni delle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ (non trattati e dopo distruzione della sostanza organica ed estrazioni in ammonio ossalato, DCB e ammonio acetato) sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD). Campioni orientati Ca-saturati sono stati analizzati mediante diffrattometro Philips X'Pert equipaggiato con radiazione $\text{Cu-K}\alpha$ Ni-filtrata, generata a 40 kW e 30 mA, con una velocità di scansione di $1^\circ 2\theta/\text{min}$, e fenditure di $1/4^\circ$ (DS), 0.15 mm (RS) e $1/2^\circ$ (AS). L'analisi è stata ripetuta dopo trattamento con glicole etilenico, dopo riscaldamento a 300°C e, soltanto per il campione mai essiccato all'aria, dopo trattamento con formammide.

Campioni orientati della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ dei sedimenti prelevati lungo l'asta fluviale sono stati analizzati mediante diffrattometro Rigaku Geigerflex D/Max IIIC X-ray equipaggiato con radiazione $\text{Co-K}\alpha$ Fe-filtrata, generata a 40 kW e 30 mA, ad una velocità di scansione di $1^\circ 2\theta/\text{min}$, e con fenditure di 1° (DS), 0.15 mm (RS) e 1° (AS). L'analisi è stata ripetuta dopo trattamento con glicerolo e dopo riscaldamento a 335 e 550°C .

4.2.8 Analisi spettrometrica ad infrarossi (FT-IR)

I campioni delle frazioni granulometriche $<2.0\ \mu\text{m}$ e $<0.1\ \mu\text{m}$ (non trattati e dopo distruzione della sostanza organica ed estrazioni in ammonio ossalato, DCB e ammonio acetato) sono stati sottoposti ad analisi mediante spettroscopia IR.

Un milligrammo di campione è stato mescolato con 250 mg di KBr e sottoposto a pressione di $12\ \text{kg cm}^{-2}$, per l'ottenimento di pastiglie che sono state seccate in stufa a 90°C ed analizzate mediante spettrofotometro Nicolet 510 FT-IR, dotato di software OMNIC E.S.P.

4.2.9 Analisi mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Campioni della frazione granulometrica $<2.0\ \mu\text{m}$ (non trattati e dopo estrazione in CBD) sono stati sottoposti a calorimetria a scansione differenziale (DSC) ed analisi termogravimetrica (TG).

Venti milligrammi di campione sono stati portati da 20 a $1100\ ^\circ\text{C}$ ad un ritmo di $10\ ^\circ\text{C min}^{-1}$ mediante strumento Netsch STA 409 EP. Come riferimento termicamente inerte, è stato usato un recipiente di platino vuoto, uguale a quello in cui è stato posto il campione.

4.2.10 Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di energia (SEM/EDS)

Le sezioni sottili, dopo essere state ricoperte con carbone, sono state osservate al SEM, utilizzando un microscopio elettronico a scansione JEOL modello 5900 LV, equipaggiato con analizzatore EDS SiLi ISIS Oxford Instrument e software INCA per l'acquisizione ed il trattamento dei dati. Sono state condotte analisi qualitative di macroelementi ed elementi in traccia, con rivelatore per elettroni retrodiffusi, ad una tensione di $20\ \text{kV}$.

4.2.11 Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda (SEM/WDS)

Le sezioni sottili e campioni delle frazioni granulometriche $<2.0\ \mu\text{m}$ e $<0.1\ \mu\text{m}$ (non trattati e dopo distruzione della sostanza organica ed estrazioni in ammonio ossalato, DCB e ammonio acetato), dopo essere stati ricoperti con carbone, sono stati sottoposti ad indagini

microanalitiche mediante microsonda WDS montata su di un microscopio elettronico a scansione Camebax SX50 Cameca Thompson CSF.

4.2.12 Proprietà chimiche della fase liquida del suolo

La fase liquida del suolo è stata sottoposta alle seguenti determinazioni analitiche: pH, determinato per via potenziometrica; contenuto di carbonio organico totale (TOC), misurato con apparecchio TOC Labtoc della Pollution & Process Monitoring della UV Digestion; contenuto di Na^+ e K^+ , determinato mediante spettrofotometro a fiamma Petracourt PFP 1 della Jencous Scientific LTD; contenuto di Ca^{2+} e Mg^{2+} , determinato mediante spettrofotometria in assorbimento atomico con l'impiego di apparecchiatura BAIRD ALPHA 4 della Thomson Scientific; contenuto di F^- , Cl^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , determinato per cromatografia ionica mediante l'uso di apparecchio DIONEX Modello 45000, e contenuto di NO_3^- , determinato per *flow ingestion* mediante l'impiego di Analyser FIAstar 5010 della Tecator FOSS.

4.2.13 Contenuto totale di zinco in fase liquida

Per la determinazione del contenuto totale dello zinco, i campioni di fase liquida del suolo sono stati acidificati con HNO_3 al 2% e sono stati analizzati per spettrofotometria ad assorbimento atomico, con l'impiego di apparecchiatura BAIRD ALPHA 4 della Thomson Scientific.

4.2.14 Contenuto di Zn^{2+} in fase liquida

La determinazione del contenuto di Zn^{2+} (*free Zn*) nei campioni di fase liquida del suolo è stata effettuata utilizzando la metodologia di speciazione proposta da Holm *et al.* (1995).

Il metodo prevede l'uso di una resina a scambio cationico (Amberlite CG 120) e si basa sul confronto delle misure del contenuto di Zn nella fase liquida del suolo, prima e dopo il raggiungimento dell'equilibrio tra soluzione e resina a scambio cationico saturata con Ca. La quantità di Zn^{2+} presente viene calcolata mediante comparazione con una soluzione di riferimento, a concentrazione nota di Ca e Zn.

4.2.15 Test ecotossicologico col batterio *Escherichia coli* HB101 pUCD607

Un test ecotossicologico della tossicità dello Zn in fase liquida è stato realizzato mediante un rapido saggio di bioluminescenza basato sull'impiego del batterio geneticamente modificato *Escherichia coli* HB101 pUCD607.

Cellule di *Escherichia coli* HB101 pUCD607 liofilizzate, conservate a -20°C , sono state riattivate in 10 mL di soluzione 0.1M di KCl ed incubate per 1 ora a 25°C in agitazione meccanica. A campioni di 0.9 mL di soluzione del suolo, in cuvetta, sono stati aggiunti 0.1 mL della sospensione cellulare. Dopo 15 minuti di esposizione delle cellule di *E.coli* al campione, è stata misurata la bioluminescenza, mediante luminometro portatile della Labtech International Jade. Ogni 15 campioni è stato effettuato un controllo con acqua ultrapura ed i risultati sono stati espressi come percentuale di bioluminescenza rispetto al controllo.

4.2.16 Analisi statistiche

I risultati ottenuti da analisi condotte in più repliche sono stati sottoposti ad analisi statistiche di base (media e deviazione standard).

Una valutazione del grado di associazione tra le variabili, assunte come distribuite normalmente, è stata effettuata calcolando i valori dei coefficienti di correlazione (r) ed effettuando un test di significatività al 5%.

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 EFFETTO DELLE INONDAZIONI DEL TORRENTE SOLOFRANA SUL CONTENUTO DI ELEMENTI IN TRACCIA DEI SUOLI

5.1.1 Proprietà fisiche e chimiche del suolo

Le principali proprietà fisiche e chimiche dei suoli E1 (inondato nel 1981), E2 (inondato nel 1981 e nel 1993), E3 (inondato nel 1981, nel 1993 e nel 1998) e C_E (situato in un'area non esposta ad inondazioni) sono riportate nella tabella 5.1. Tutti i suoli hanno una tessitura sabbioso-limosa, con un contenuto di argilla compreso tra 160 ± 51 (C_E) e 205 ± 32 g kg⁻¹ (E2), un pH da neutro (7.2 ± 0.3) (C_E) a subalcalino (7.9 ± 0.2) (E3). In tutti i suoli, il pH in NaF > 10.0 costituisce un indizio di possibile presenza di materiali amorfi (Shoji e Ono, 1978). Il contenuto totale di carbonati è compreso tra 4.0 ± 0.1 (C_E) e 61 ± 25 g kg⁻¹ (E3). Tutti i suoli presentano una buona dotazione in carbonio organico ed azoto totale, con un rapporto C/N compreso tra 5.7 (E2) e 18.5 (C_E). Il contenuto di K disponibile è compreso tra 1006 ± 102 (E1) e 1194 ± 114 mg kg⁻¹ (E2). Il contenuto di P disponibile oscilla tra 22 ± 4 (E2) e 45 ± 3 mg kg⁻¹ (E3).

La variabilità osservata nella distribuzione tra le diverse frazioni granulometriche e nel contenuto di carbonati e di C organico è probabilmente dovuta alle variazioni spaziali delle condizioni idrodinamiche che si vengono a creare durante le inondazioni. Infatti, le aree soggette a flussi idrici lenti, quali superfici piane e piccole conche, tendono ad accumulare sedimenti di frazione granulometrica fine (limosa ed argillosa), sostanza organica ed elementi in traccia adsorbiti su tali materiali, mentre le aree interessate da flussi idrici di media ed elevata intensità tendono ad accumulare soprattutto frazioni granulometriche grossolane e metalli presenti sotto forma di particolato. Le differenze riscontrate tra i vari suoli potrebbero, inoltre, dipendere anche dalle operazioni di rimozione meccanica di sedimenti e vegetazione, effettuate abitualmente dopo le inondazioni.

Essendo l'area di studio ubicata in prossimità di zone vulcaniche, è stata effettuata una stima del contenuto di costituenti amorfi, o a scarso ordine cristallino, sulla base dei risultati ottenuti dalle estrazioni chimiche selettive in ammonio ossalato acido ed in sodio ditionito-citrato (tabella 5.2). Il rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici, calcolato a partire dalla formula $(Al_o - Al_d)/Si_o$ (Dahlgren, 1994), è compreso tra 1.3 (C_E) e 1.5 (E1) e rientra sempre nell'intervallo più comunemente riscontrato per i materiali allofanici (1.0-2.0). Tenuto conto

che le allofani ricche in Si hanno un rapporto molare Al/Si prossimo ad 1, mentre le allofani ricche in Al e l'imogolite hanno un rapporto molare Al/Si vicino o pari a 2, le fasi estratte sono, molto probabilmente, costituite da un insieme di materiali allofanici ricchi in Si e di materiali ricchi in Al, piuttosto che da una singola fase di allofane (Parfitt *et al.*, 1980; Parfitt, 1990). Bisogna, inoltre, considerare che i trattamenti con ossalato e ditionito-citrato possono dissolvere, sebbene in maniera soltanto parziale, anche fasi minerali diverse da allofane ed imogolite, quali i fillosilicati. Tali fasi minerali dissolte, potrebbero indurre a sovrastimare la quantità di materiali allofanici effettivamente presenti nei suoli studiati (Dahlgren, 1994). Pur tenendo conto di tali limiti, è stata effettuata una stima delle quantità di allofane/imogolite presenti nei campioni, mediante la formula $MA = 100 \cdot Si_o / \{23.4 - 5.1(Al_o - Al_d) / Si_o\}$ (Buondonno e Coppola, 2005), assumendo che le quantità di Si estratte in ossalato derivino unicamente dai materiali allofanici. In base a tale stima, il contenuto di materiali allofanici varia tra 6.4% (C_E) e 7.3% (E3).

L'*active iron fraction* (Fe_o/Fe_d), compresa tra 0.52 (C_E) e 0.69 (E2), suggerisce la presenza di ossidi di Fe a scarso ordine cristallino, come la ferridrite, il cui contenuto è stato stimato in base alla formula $Fe_{st} = 1.7 Fe_o$ (Childs, 1985) ed ammonta all'1.5 (C_E) - 1.7% (E1, E2). La quantità di ossidi di Fe cristallini, stimata mediante la formula Fe_d-Fe_o, è compresa tra 0.44% (E3) e 0.81% (C_E). La soglia del 2.0% di Al_o + ½ Fe_o rappresenta uno dei criteri utilizzati dall'USDA (Soil Survey Staff, 1998) per il riconoscimento delle proprietà andiche del suolo. Tale soglia è raggiunta, o superata in tutti i campioni.

Tabella 5.1. Principali proprietà fisiche e chimiche dei suoli soggetti a numero crescente di inondazioni (C_E , non esposto ad inondazioni ; E1, inondato nel 1981; E2, inondato nel 1981 e nel 1993; E3, inondato nel 1981, nel 1993 e nel 1998) (media \pm deviazione standard, n=5).

suolo	Frazioni granulometriche					pH		CaCO ₃	CO	N tot	C/N	CSC	P	K
					H ₂ O	NaF								
	2000-200 μm	200-20 μm	20-2 μm	<2 μm										
g kg ⁻¹														
E1	225 ±42	304 ±93	274 ±40	197 ±76	7.4 ±0.1	10.2 ±0.2	4.4 ±3.0	48.0 ±4.6	3.4 ±0.3	14.1	47.0 ±4.0	40 ±3	1006 ±102	
E2	331 ±29	253 ±62	211 ±31	205 ±32	7.6 ±0.3	10.7 ±0.3	12.4 ±5.4	22.8 ±8.2	4.0 ±1.0	5.7	37.1 ±3.6	22 ±5	1194 ±114	
E3	269 ±128	350 ±83	214 ±41	167 ±43	7.9 ±0.2	10.3 ±0.2	61.0 ±25.5	22.5 ±3.9	2.2 ±1.0	10.2	38.0 ±3.8	45 ±4	8966 ± 67	
C _E	351 ±32	244 ±30	245 ±15	160 ±20	7.2 ±0.3	10.5 ±0.2	4.3 ±0.1	40.8 ±2.3	2.2 ±0.2	18.5	33.4 ±2.5	25 ±10	1007 ± 87	
cmol(+) kg ⁻¹														
mg kg ⁻¹														

Tabella 5.2. Quantità di Si, Al e Fe estraibili in ammonio-ossalato (X_o) e ditionito (X_d) dei suoli soggetti a numero crescente di inondazioni (C_E , E1, E2, E3 = vedi tabella 1).

suolo	%					%					%		
	Si _o	Al _o	Fe _o	Si _d	Al _d	Fe _d	$\frac{Al_o-Al_d}{Si_o}$	$\frac{Fe_o}{Fe_d}$	MA	Fe _{st}	Fe _d -Fe _o	Al _o + ½ Fe _o	
C _E	1.10	1.53	0.88	0.17	0.16	1.69	1.3	0.52	6.4	1.5	0.81	2.0	
E1	1.03	1.68	0.97	0.18	0.17	1.58	1.5	0.62	6.5	1.7	0.61	2.2	
E2	1.11	1.72	1.03	0.16	0.16	1.49	1.4	0.69	6.8	1.7	0.46	2.2	
E3	1.20	1.78	0.92	0.18	0.15	1.36	1.4	0.67	7.3	1.6	0.44	2.2	

Al_o-Al_d/Si_o = rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici, Fe_o/Fe_d = *active iron fraction*, MA=quantità stimate di materiali allofanici (allofane ed imogolite), Fe_{st} =quantità stimata di ferridrite, Fe_d-Fe_o =quantità stimata di ossidi di Fe cristallini.

5.1.2 Contenuto totale di elementi in traccia

Il contenuto totale di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia nei suoli E1, E2, E3 e C_E e nel sedimento S_E (campione di sedimenti fluviali depositati sul suolo E3 in seguito ad un'esondazione del torrente Solofrana nel 2002) è riportato nella tabella 5.3.

La più elevata quantità totale di Cu è misurata in C_E ($229 \pm 17 \text{ mg kg}^{-1}$). Nei suoli inondati la quantità di Cu è sempre inferiore a quella trovata nel suolo controllo e decresce all'aumentare del numero di inondazioni subite. Il più basso contenuto totale di Cu si trova nel sedimento S_E ($97 \pm 14 \text{ mg kg}^{-1}$).

Per il Cr si osserva un andamento diametralmente opposto a quello del Cu. La più elevata quantità totale di Cr, infatti, si riscontra nel sedimento S_E ($542 \pm 175 \text{ mg kg}^{-1}$). Nei suoli inondati, il contenuto di Cr tende ad incrementare al crescere del numero di inondazioni subite e nel suolo controllo C_E si riscontra il contenuto di Cr più basso ($21 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$).

Contrariamente a quanto osservato per Cu e Cr, le quantità totali di Ni e Zn non presentano notevoli variazioni da un campione all'altro e sono comprese, rispettivamente, tra 55 ± 5 (C_E) e $68 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$ (S_E) e tra 139 ± 4 (E1) e $157 \pm 18 \text{ mg kg}^{-1}$ (E3).

Dai risultati ottenuti, i suoli della valle della Solofrana appaiono contaminati da Cu e Cr. Il diverso contenuto totale dei due elementi in traccia nei suoli soggetti a numero crescente di inondazioni, nel suolo controllo e nel sedimento suggerisce la presenza di due origini distinte per i due contaminanti. Infatti, i sedimenti fluviali sono particolarmente ricchi di Cr e relativamente poveri di Cu e, tra i suoli analizzati, quello soggetto al maggior numero di inondazioni contiene la più elevata quantità di Cr e la più bassa quantità di Cu. Allo stesso tempo, il più alto contenuto di Cu ed il più basso contenuto di Cr si riscontrano nel suolo controllo. Tali risultati inducono a pensare che soltanto la contaminazione da Cr sia legata agli eventi esondativi del Solofrana. Anche la maggiore variabilità spaziale della distribuzione del Cr nel suolo, indicata dalla deviazione standard, che aumenta sensibilmente al crescere del numero di inondazioni subite dal suolo, e che risulta notevolmente maggiore di quella misurata per gli altri elementi in traccia, conferma che soltanto la contaminazione da Cr può essere associata alla deposizione dei sedimenti fluviali sulla superficie del suolo, in seguito alle inondazioni. La contaminazione da Cu, invece, sembrerebbe dipendere da una diversa fonte, presumibilmente l'ampio uso di prodotti ricchi di Cu, e in particolare pesticidi, nelle pratiche agricole. In accordo con la letteratura (Basile *et al.*, 1985) l'arricchimento in Cr dei sedimenti fluviali può essere considerato una conseguenza dello sversamento incontrollato delle acque reflue ricche in cromo che, in epoche passate, è stato effettuato dalle industrie

conciarie direttamente nel torrente Solofrana. La riduzione del contenuto di Cu, al crescere del numero di inondazioni subite dal suolo, è stata interpretata come un “effetto diluizione”, dovuto alla deposizione dei sedimenti fluviali, poveri di Cu.

Sebbene nei suoli studiati sia stata rilevata un’oggettiva contaminazione da Cu e da Cr, paradossalmente non è possibile affermare che tali suoli siano contaminati o inquinati, poiché attualmente in Italia non esiste una specifica regolamentazione dell’inquinamento da metalli pesanti di suoli agricoli. I limiti di legge attualmente in vigore, infatti, sono riferiti soltanto ai suoli trattati con fanghi (DL 99/1992) ed ai siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale e ad uso industriale (DM 471/99). Se ai suoli studiati si applicassero i limiti di legge fissati dal DL 99/1992 (Cu 50 mg kg⁻¹, Cr 50 mg kg⁻¹, Ni 30 mg kg⁻¹ e Zn 150 mg kg⁻¹), tutti i suoli dovrebbero essere considerati contaminati da Cu ed anche da Ni, tutti i suoli inondati risulterebbero contaminati da Cr ed il suolo E3 risulterebbe contaminato da Zn. I limiti di legge fissati dal DM 471/99 per suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale, meno restrittivi (Cu 120 mg kg⁻¹, Cr 150 mg kg⁻¹, Ni 120 mg kg⁻¹ e Zn 150 mg kg⁻¹), sarebbero comunque superati nei suoli C_E, E1 ed E2, per quanto riguarda il contenuto di Cu, nei suoli E1 ed E3, relativamente al contenuto di Cr e nel suolo E3 per lo Zn.

Tabella 5.3. Contenuto totale (media \pm deviazione standard, n=5) di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia dei suoli soggetti a numero crescente di inondazioni (C_E, E1, E2, E3 = vedi tabella 1) e del sedimento S_E depositato sul suolo

suolo	Al	Fe	Mn	Cu	Cr	Ni	Zn
	mg·kg ⁻¹						
C _E	87732 \pm 6961	44488 \pm 720	1006 \pm 90	229 \pm 17	21 \pm 1	55 \pm 5	142 \pm 8
E1	60615 \pm 6664	40175 \pm 1274	1169 \pm 94	151 \pm 9	188 \pm 31	57 \pm 5	139 \pm 4
E2	71018 \pm 3347	40668 \pm 1083	1101 \pm 85	132 \pm 5	100 \pm 53	64 \pm 5	143 \pm 19
E3	83940 \pm 7863	39454 \pm 1395	1095 \pm 78	114 \pm 14	378 \pm 84	65 \pm 10	157 \pm 18
S _E	77450 \pm 446	42132 \pm 4063	1112 \pm 111	97 \pm 14	542 \pm 175	68 \pm 10	145 \pm 10

5.1.3 Differenziazione e quantificazione delle forme geochimiche degli elementi in traccia

La forma sotto cui i metalli in traccia sono presenti nel suolo ne influenza la disponibilità biologica, la tossicità potenziale e la mobilità lungo il profilo (Alloway, 1995). Pertanto, per una più rigorosa definizione dell'inquinamento da metalli, non è sufficiente misurarne il contenuto totale, ma è indispensabile identificare e quantificare le forme sotto le quali essi sono presenti nella pedosfera. Nelle figure 5.1 e 5.2 sono riportate le quantità di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia estratte in sequenza dai suoli C_E, E1, E2, ed E3 e dal sedimento S_E. Le quantità riportate nelle due figure sono espresse, rispettivamente, in mg kg⁻¹ ed in percentuale del totale cumulato. Le frazioni estratte sono ripartite come segue: (1) forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati (HOAc-estraibili); (2) forme occluse in ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (riducibili); (3) forme legate alla sostanza organica (ossidabili); (4) forme residue presenti principalmente nelle strutture dei minerali (residue).

Nel suolo C_E il Cu è associato prevalentemente alla sostanza organica (48%) ed alle frazioni riducibile e residua (rispettivamente 24 e 24%), mentre le quantità presenti nelle forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati sono trascurabili (4%). Nei suoli soggetti ad inondazioni ripetute, invece, si osserva una diversa ripartizione del Cu tra le diverse frazioni estratte in sequenza: residua (40% in E1 ed E2 e 42% in E3) > ossidabile (26% in E2 ed E3 e 35% in E1) > riducibile (23% in E1, 30% in E2 e 28% in E3) >> HOAc-estraibile (3% in E1 ed E3 e 4% in E2). Nel sedimento, il Cu è associato prevalentemente alla frazione minerale residua (49%) ed alla sostanza organica (37%) e solo in misura inferiore associato agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (12%) ed in forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati (3%).

La ripartizione del Cr tra le diverse forme geochimiche nel suolo controllo, nei suoli inondati e nel sedimento mostra differenze ancora più marcate di quelle riscontrate per il Cu. Nel suolo C_E il Cr è associato prevalentemente alla frazione minerale residua (90%), le frazioni riducibile ed ossidabile contengono, rispettivamente, soltanto il 4 ed il 5% dell'elemento, mentre la quantità estratta nella frazione HOAc-estraibile è trascurabile ed ammonta appena all'1%. Nei suoli inondati la quantità di Cr presente nella frazione minerale residua è più bassa rispetto al controllo ed ammonta al 51% in E2, al 35% in E1 ed al 21% in E3. Allo stesso tempo, la quantità di Cr associata alla sostanza organica aumenta al 41% in E2, al 59% in E1 ed al 67% in E3. Notevolmente più basse risultano, invece, le quantità legate agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (5-9%) e le forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati (1-2%). Nel sedimento, il Cr è associato prevalentemente alla sostanza organica (73%) e solo

in maniera inferiore alla frazione minerale residua (14%) ed agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (11%) mentre sono trascurabili le forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati (2%). Per quanto riguarda gli altri elementi analizzati, le differenze riscontrate nella speciazione nel suolo controllo, nei suoli inondati e nel sedimento non sono così evidenti come per Cu e Cr e non risultano significative. Il Ni, ed il Fe risultano concentrati prevalentemente nella frazione minerale residua (Ni≈92%, Fe≈ 91%); lo Zn ed il Mn si trovano principalmente nella frazione residua (Zn≈56%, Mn≈44%) e nella frazione riducibile (Zn≈27%, Mn≈39%). Per il Mn, l'elevata quantità estratta nel terzo step è dovuta all'utilizzazione di $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, che estrae gli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili. Per tutti gli elementi, le quantità estratte nella frazione HOAc-estraibile non variano significativamente al variare del contenuto di carbonati nei suoli, costituendo indicazione che gli elementi in traccia analizzati non sono associati ai carbonati. L'interpretazione dei risultati della speciazione deve tener conto anche di alcuni aspetti metodologici. L'acido acetico, utilizzato come estraente nel primo *step*, infatti, può rimuovere le forme di Cu^{2+} chemiosorbite dalle allofani, rompendo i legami metallo-ossido mediante attacco protonico (Clark e McBride, 1984). Inoltre, la capacità dell'acetato di formare complessi con il Cu, potrebbe incrementare in misura anche considerevole la quantità di Cu estratta nel primo *step*, in conseguenza di un maggiore desorbimento dell'elemento dalla sostanza organica e dagli ossidi (Adamo *et al.*, 1996). In ogni caso, nei suoli e sedimenti studiati, tenuto conto che, nonostante il Cu sia associato prevalentemente alla frazione ossidabile, la quantità estraibile in acido acetico è sempre molto bassa, il contributo dei complessi solubili Cu-sostanza organica alla frazione solubile e scambiabile risultano trascurabili.

È interessante osservare che Cu e Cr, nei suoli contaminati, risultano entrambi associati prevalentemente alla frazione ossidabile, mentre gli altri elementi si trovano prevalentemente nella frazione residua. Le quantità di Cu e Cr estratte nella frazione ossidabile aumentano al crescere della contaminazione del suolo da parte di tali elementi in traccia, suggerendo l'associazione del Cu e del Cr di origine antropica con la sostanza organica e con complessi organo-minerali rispettivamente (Donisa *et al.*, 1999; McGrath, 1995). Anche la quantificazione degli elementi associati alla sostanza organica necessita di alcune considerazioni importanti. Il trattamento con H_2O_2 , effettuato per rimuovere la sostanza organica prima dell'estrazione in ammonio acetato, infatti, può indurre la parziale solubilizzazione di minerali a scarso ordine cristallino, in seguito all'abbassamento del valore di pH causato dall'acidità che si libera durante il processo di ossidazione della sostanza organica (Douglas e Fiessinger, 1971) e può indurre la formazione di ossalato (Harada e

Inoko, 1977), che può estrarre i metalli adsorbiti sui minerali argillosi (Farmer e Michell, 1963). Non si può escludere, quindi, che i metalli legati ai minerali a scarso ordine cristallino ed ai minerali argillosi presenti nei suoli studiati possano essere, almeno parzialmente, estratti durante il trattamento, comportando una sovrastima degli elementi legati alla frazione organica. L'ambiente ossidante ed acido indotto dal trattamento con H_2O_2 , in presenza di ossidi di Mn, può avere effetti anche sul Cr, ossidando il Cr(III) a Cr (VI), forma più mobile (Bartlett e James, 1979).

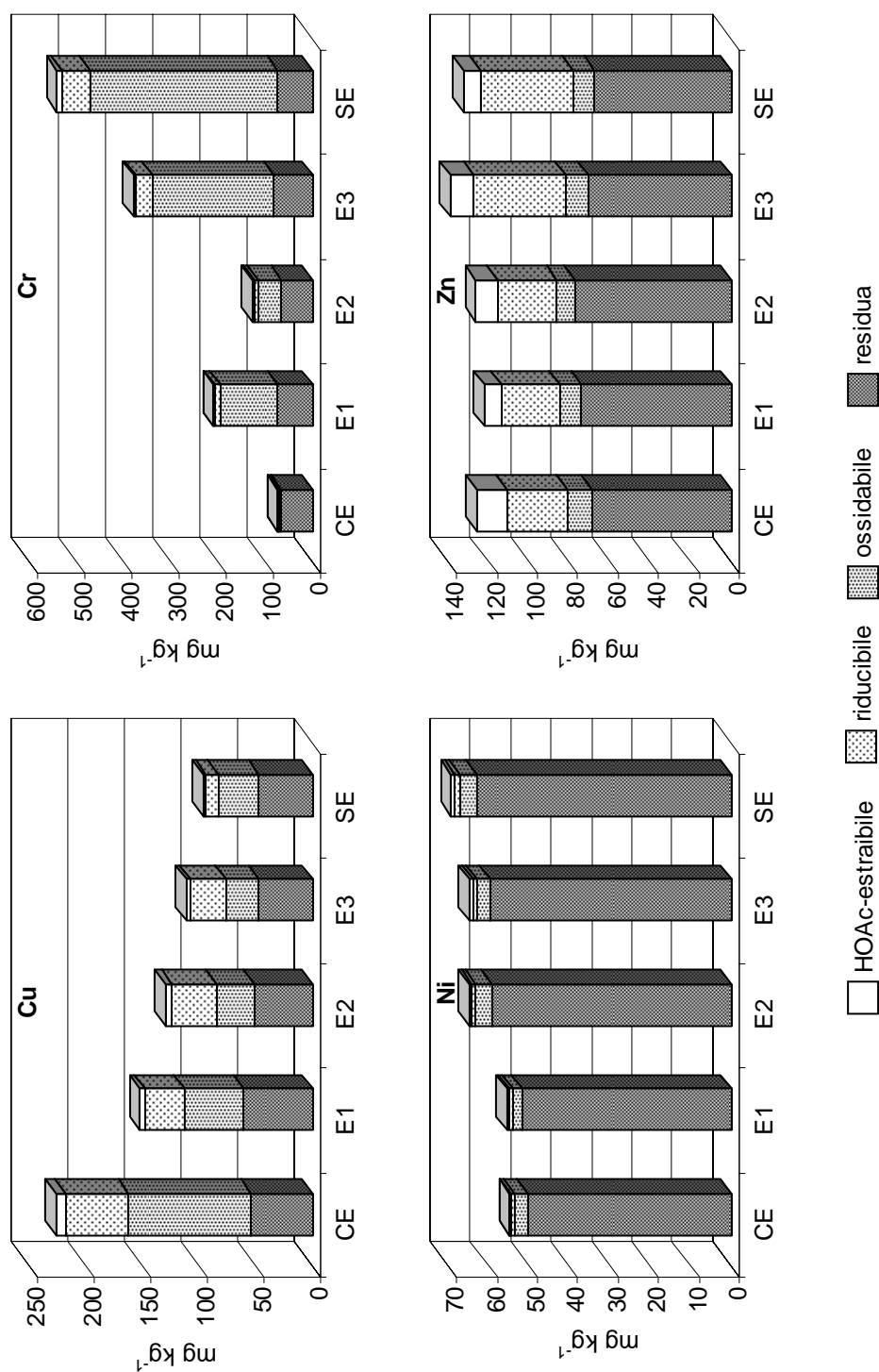


Figura 5.1. Contenuto di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia nelle frazioni estratte in sequenza dai suoli soggetti a numero crescente di inondazioni e dal sedimento SE (CE, E1, E2, E3, SE = vedi tabelle 5.1 e 5.3).

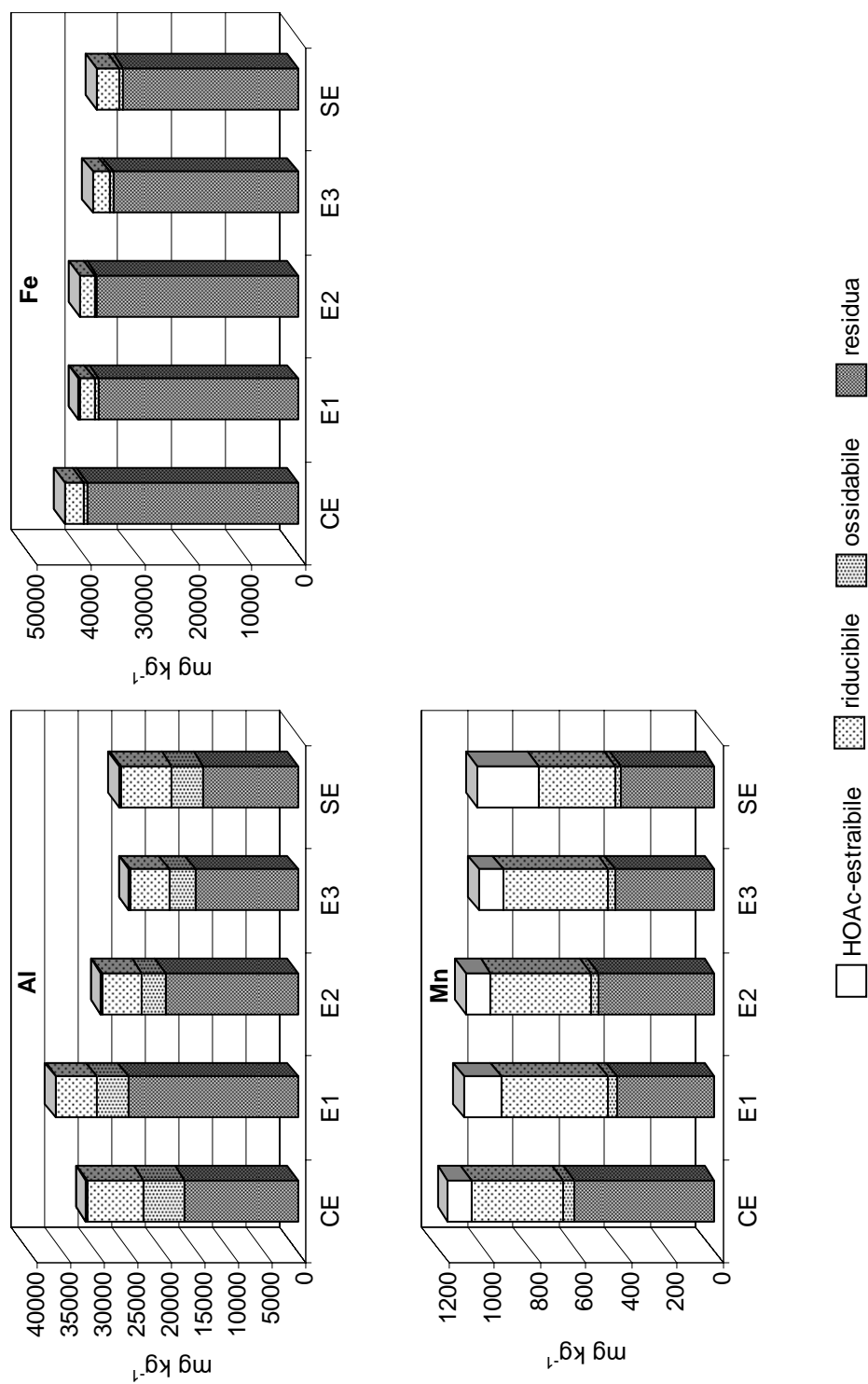


Figura 5.1. continua

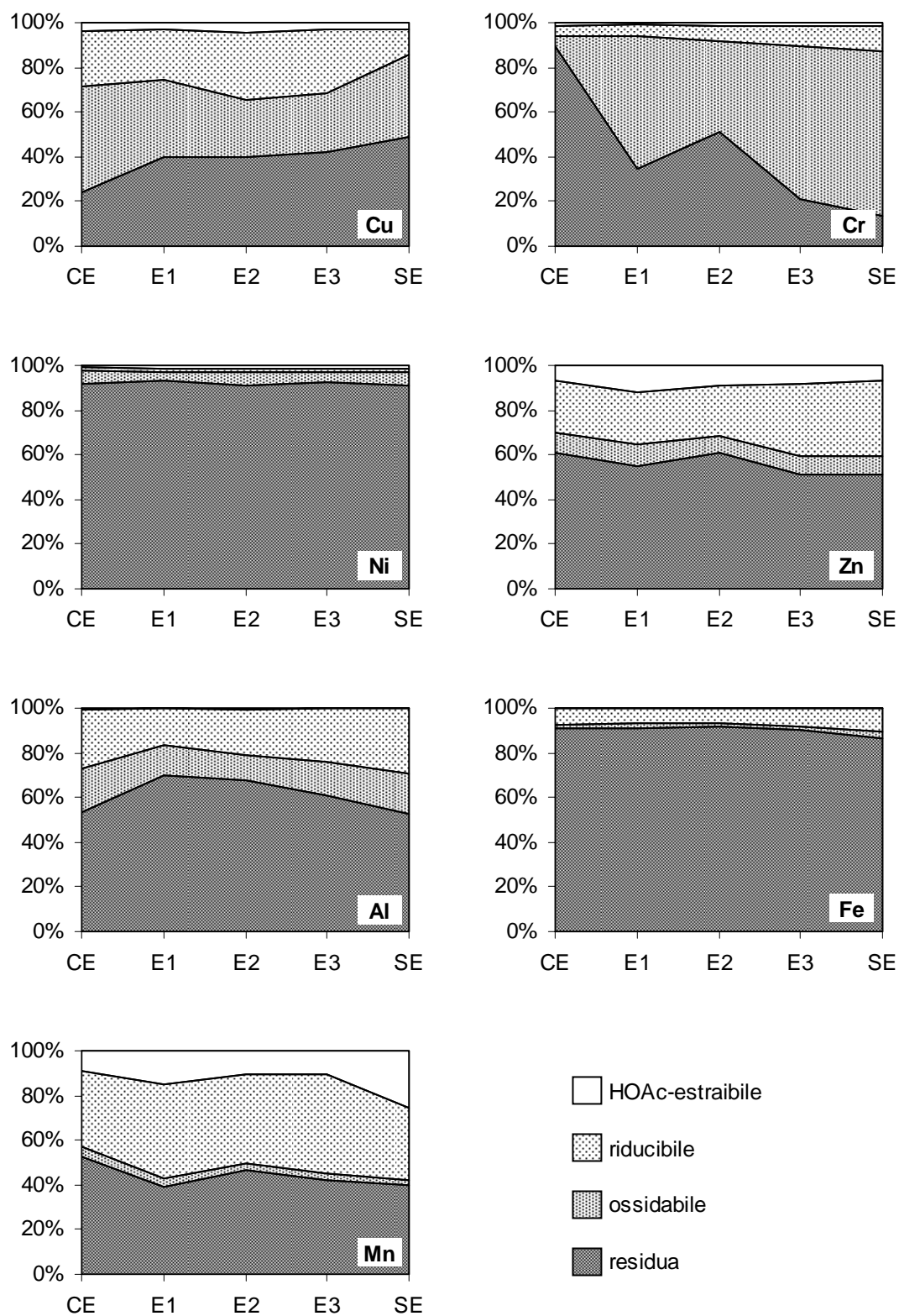


Figura 5.2. Distribuzione percentuale di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia nelle frazioni estratte in sequenza dai suoli soggetti a numero crescente di inondazioni e dal sedimento SE (CE, E1, E2, E3, SE = vedi tabelle 5.1 e 5.3).

5.2 CONTENUTO E FORME CHIMICHE DI ELEMENTI IN TRACCIA IN SEDIMENTI PRELEVATI LUNGO IL CORSO DEL TORRENTE SOLOFRANA

5.2.1 Proprietà fisiche, chimiche e mineralogiche dei sedimenti

Le principali proprietà fisiche e chimiche dei sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana sono riportate nella tabella 5.4. Tutti i campioni appartengono alla classe tessiturale sabbiosa, eccetto S6, che rientra nella classe argilloso-sabbiosa. Il contenuto di limo ed argilla, tuttavia, risulta estremamente variabile (55-210 e 46-265 g kg⁻¹ rispettivamente). I sedimenti presentano un pH neutro-subalcalino (6.8-8.0), un contenuto di carbonio organico variabile da 12.9 a 47.2 g kg⁻¹ ed una quantità di carbonati compresa tra 21 e 183 g kg⁻¹.

Le quantità di Si, Al e Fe estratte in ammonio ossalato acido ed in sodio ditionito-citrato sono mostrate nella tabella 5.5. Il rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici, calcolato a partire dalla formula $(Al_o - Al_d)/Si_o$ (Dahlgren, 1994), è compreso tra 0.7 ed 1.7 e soltanto in alcuni casi rientra nell'intervallo più comunemente riscontrato per i materiali allofanici (1.0-2.0). I valori che non rientrano in tale intervallo vanno interpretati con cautela. Infatti, sebbene non si possa escludere l'esistenza di allofani con un rapporto $Al/Si < 1$, tuttavia queste non sono state ancora isolate (Wada, 1989). Assumendo che le quantità di Si_o estratte derivino unicamente dai materiali allofanici, è stata effettuata una stima delle quantità di allofane/imogolite presenti, mediante la formula $MA = 100 * Si_o / \{23.4 - 5.1 (Al_o - Al_d) / Si_o\}$ (Buondonno e Coppola, 2005). In base a tale stima, i materiali allofanici ammonterebbero ad 1.0-3.6%.

L'*active iron fraction* (Fe_o/Fe_d) è compresa tra 0.52 ed 1.9, indicando una variabilità dello stato evolutivo dei sedimenti. Tra gli ossidi di Fe a scarso ordine cristallino, il contenuto di ferridrite stimato, quantificato in base alla formula $Fe_{st} = 1.7 Fe_o$ (Childs, 1985), ammonta ad 1.1-1.5%. Gli ossidi di Fe cristallini, la cui quantità è stata stimata mediante la formula $Fe_d - Fe_o$, risultano assenti in S4, in cui il valore calcolato è addirittura negativo (-0.07%), mentre negli altri casi variano tra 0.15 e 0.60%.

La tessitura e molte delle proprietà chimiche dei sedimenti variano lungo il corso del torrente, probabilmente in funzione della variazione spaziale delle condizioni idrodinamiche all'interno del corso d'acqua. Non sono state evidenziate, tuttavia, correlazioni significative tra le proprietà analizzate. Molto probabilmente, ciò è dovuto ad una complessa interazione di molteplici fattori che influenzano in maniera diversa le diverse proprietà fisiche e chimiche analizzate. Da un punto di vista mineralogico, invece, è stata riscontrata omogeneità nei

campioni, con presenza, nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, di fillosilicati 1:1 e 2:1, nonché di minerali primari quali quarzo e feldspati. I picchi a 1.00 nm e 0.70 nm indicano, rispettivamente, la presenza di illite e/o mica e di caolinite e/o halloysite a 0.70 nm. Un picco a 1.55 nm indica la presenza di smectiti, per l'espansione dopo trattamento con glicerolo, e di cloriti, per il solo parziale collassamento a 1.00 nm, dopo riscaldamento a 300 e 550 °C (figura 5.3).

Tabella 5.4. Principali proprietà fisiche e chimiche dei sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana

Campione	Frazioni granulometriche			pH H ₂ O	C.O.	Carbonati
	2000-20 μm	20-2 μm	<2 μm			
	g kg ⁻¹					g kg ⁻¹
S1	695	190	115	7.8	27.1	112
S2	731	122	147	7.8	15.6	28
S3	715	210	75	6.8	47.2	21
S4	731	186	82	8.0	12.9	110
S5	740	185	75	7.4	32.3	190
S6	680	55	265	7.8	25.3	130
S7	760	194	46	7.5	21.4	196
S8	780	158	62	7.4	25.7	183
S9	682	177	141	7.0	24.3	169
S10	801	81	118	7.6	27.6	153

Tabella 5.5. Si, Al, e Fe estratti in ammonio ossalato (X_o) e ditionito-citrato-bicarbonato (X_d) dai sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana.

Campione	Si _o	Al _o	Fe _o	Si _d	Al _d	Fe _d	$\frac{\text{Al}_o - \text{Al}_d}{\text{Si}_o}$	$\frac{\text{Fe}_o}{\text{Fe}_d}$	MA	Fe _{st}	Fe _d -Fe _o
	%									%	
S1	0.41	0.58	0.77	0.23	0.16	1.08	1.0	0.71	2.3	1.3	0.31
S2	0.41	0.58	0.66	0.27	0.18	1.26	1.0	0.52	2.2	1.1	0.60
S3	0.25	0.32	0.80	0.15	0.10	1.20	0.9	0.67	1.3	1.4	0.40
S4	0.19	0.26	0.88	0.10	0.09	0.81	0.9	1.09	1.0	1.5	-0.07
S5	0.33	0.42	0.75	0.22	0.20	0.90	0.7	0.83	1.7	1.3	0.15
S6	0.55	0.54	0.80	0.30	0.15	1.00	0.7	0.80	2.8	1.4	0.20
S7	0.45	0.62	0.75	0.24	0.13	0.97	1.1	0.77	2.5	1.3	0.22
S8	0.43	0.70	0.75	0.22	0.18	1.15	1.2	0.65	2.5	1.3	0.40
S9	0.41	0.85	0.80	0.23	0.16	1.25	1.7	0.64	2.8	1.4	0.45
S10	0.64	0.90	0.76	0.31	0.22	1.17	1.1	0.65	3.6	1.3	0.41

Al_o-Al_d/Si_o= rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici, Fe_o/Fe_d = *active iron fraction*, MA=quantità stimate di materiali allofanici (allofane ed imogolite), Fe_{st}=quantità stimata di feridrite, Fe_d-Fe_o=quantità stimata di ossidi di Fe cristallini.

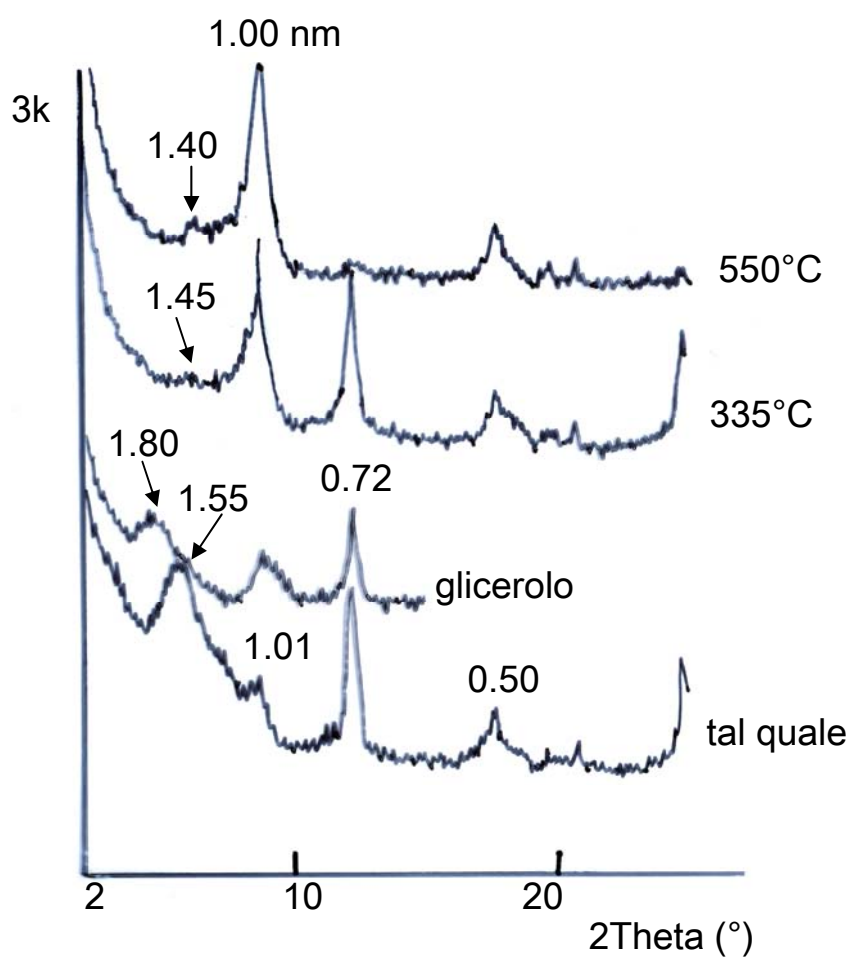


Figura. 5.3. Diffrattogrammi ai raggi X di un campione orientato della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ del sedimento S6, mostrato come rappresentativo di tutti i sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana.

5.2.2 Contenuto totale e forme geochimiche degli elementi in traccia

Nella tabella 5.6 è riportato il contenuto totale di elementi in traccia nei sedimenti fluviali, ottenuto dalla somma delle quantità misurate nelle diverse frazioni estratte in sequenza dai sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale. Il contenuto di Cu oscilla tra 43 e 188 mg kg⁻¹, il contenuto di Cr tra 33 e 1080 mg kg⁻¹, la quantità di Ni tra 19 e 36 mg kg⁻¹, quella di Pb tra 38 e 172 mg kg⁻¹ e il contenuto di Zn tra 118 e 339 mg kg⁻¹. Per tutti gli elementi si osserva una variabilità spaziale del contenuto totale presente nei sedimenti lungo il corso del torrente Solofrana. Tale variabilità risulta particolarmente marcata nel caso del Cr, che ha un contenuto totale medio pari a 303±297 mg kg⁻¹ (media ± DS, n=10). Come già osservato per i suoli, non è possibile affermare che i sedimenti del Solofrana siano contaminati o inquinati, poiché l'attuale legislazione italiana non presenta una specifica regolamentazione riguardante la contaminazione da metalli pesanti di sedimenti fluviali. Dei valori limite sono stati stabiliti dal Ministero dell'Ambiente per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei sedimenti della laguna di Venezia (L 360/91). Tali valori limite, sono stati riportati per una valutazione della qualità dei sedimenti del Solofrana, ma vanno considerati con una certa cautela, tenuto conto che essi si riferiscono all'intero sedimento, e non soltanto alla frazione granulometrica < 2.0 mm, e che, essendo stati stabiliti per sedimenti lagunari di una specifica area geografica, molto probabilmente sono troppo restrittivi per l'area oggetto di studio, costituita, tra l'altro, di materiali piroclastici, naturalmente ricchi di elementi in traccia. Confrontando il contenuto totale degli elementi in traccia con i valori limite stabiliti dalla legge 360/91 per interventi di ripristino che prevedono il contatto diretto o indiretto dei materiali di escavazione con le acque della laguna (Cu 40 mg kg⁻¹, Cr 20 mg kg⁻¹, Ni 45 mg kg⁻¹, Pb 45 mg kg⁻¹ e Zn 200 mg kg⁻¹), si riscontrerebbe, lungo il corso idrico, un'estesa contaminazione da Cu, Cr (limiti superati in tutti i campioni per entrambi gli elementi) e Pb ed una contaminazione localizzata da Zn.

Sebbene la determinazione del contenuto totale di metalli in traccia costituisca un valido criterio di accertamento della contaminazione ambientale, essa, tuttavia, non fornisce informazioni sufficienti per la valutazione del reale impatto ambientale dei singoli inquinanti e dei loro effetti potenziali sull'ecosistema. Nel sistema sedimento/acqua i fenomeni di adsorbimento/desorbimento, dissoluzione /precipitazione, complessazione, che dipendono tra le altre cose dalla composizione dei sedimenti, dal pH e dalle condizioni redox, influiscono sulla tendenza che gli elementi hanno ad essere accumulati negli organismi acquatici (Kersten, 2002). È importante, quindi, identificare e quantificare le forme in cui gli elementi

in traccia sono presenti all'interno del sistema. Nelle figure 5.4 e 5.5 sono riportate le quantità di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia estratte in sequenza dai sedimenti prelevati lungo il corso del Solofrana. Le quantità riportate nelle due figure sono espresse, rispettivamente, in mg kg^{-1} ed in percentuale del totale cumulato.

Al, Fe e Ni sono associati prevalentemente alla frazione minerale residua, in percentuali, rispettivamente, del 72-91%, 89-94% e 68-87%. Solo una piccola parte del Fe è presente sotto forma di ossidi facilmente riducibili (5-10%).

Il Mn è distribuito principalmente in forme minerali residue (20-76%), in ossidi facilmente riducibili (6-53%) ed in forme solubili, scambiabili ed associate ai carbonati (2-47%). La ripartizione tra le diverse frazioni risulta variabile lungo il corso del torrente.

Il Cu si trova in prevalenza nelle strutture minerali residue (32-51%) e legato alla sostanza organica (22-63%), ma, in alcuni campioni, risulta consistente anche la quantità associata agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (2-30%).

Il Cr è principalmente associato alla sostanza organica (26-81%) ed alle forme minerali residue (15-69%). La distribuzione fra queste due frazioni vede il prevalere della seconda nella zona più vicina alla sorgente ed il prevalere della prima lungo il restante tratto del corso del torrente, fino alla confluenza nell'Alveo Comune nocerino. In particolare, si osserva che la quantità percentuale di Cr associata alla frazione residua è più elevata nei campioni in cui il contenuto totale dell'elemento risulta più basso. Ciò è in accordo con quanto già osservato nei suoli inondati, e, tenuto conto che, anche nei sedimenti, le quantità assolute di Cr estratte nella frazione ossidabile aumentano al crescere del contenuto totale, conferma l'ipotesi che il Cr estratto nella frazione ossidabile sia costituito principalmente da apporti di origine antropica.

Il Pb è ripartito tra le forme legate ai minerali residui (27-59%), quelle associate agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (12-59%) e quelle associate alla sostanza organica (13-35%). La distribuzione tra le diverse frazioni varia lungo il corso del torrente, ma, globalmente, dalla sorgente alla confluenza nell'Alveo Comune nocerino, si nota una tendenza all'incremento delle frazioni ossidabile e residua a discapito della riducibile.

Lo Zn è principalmente associato ai minerali residui (22-68%), ma anche agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (15-36%). Non trascurabili sono anche le forme legate alla sostanza organica (7-18%) e, in alcuni campioni, quelle solubili, scambiabili e legate ai carbonati (4-30%). I campioni che presentano il più elevato contenuto di Zn nelle forme più prontamente disponibili (S5 ed S8), mostrano anche maggiori quantità legate alla sostanza organica.

Tenuto conto che la riproducibilità dei risultati delle estrazioni chimiche sequenziali è maggiore nei campioni essiccati all'aria che in quelli umidi (Davidson *et al.*, 1999),

consentendo un confronto più attendibile tra campioni diversi, e considerato che la conservazione di campioni essiccati all'aria è più agevole, i campioni di sedimento analizzati erano stati preventivamente essiccati all'aria. Ciò, tuttavia, deve indurre ad essere cauti nell'interpretazione dei risultati ottenuti. Diversi autori, infatti, hanno osservato che l'essiccamento dei sedimenti induce cambiamenti nella speciazione degli elementi (Thomson *et al*, 1980; Kersten e Förstner, 1987; Bordass e Bourg, 1998).

Tabella 5.6. Contenuto totale cumulato di elementi in traccia nei sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana.

Campione	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
mg kg ⁻¹					
S1	75	182	36	54	172
S2	53	57	25	40	122
S3	82	33	19	74	131
S4	43	330	26	38	118
S5	89	1080	25	172	233
S6	135	344	22	63	134
S7	60	298	21	74	141
S8	98	272	21	135	339
S9	61	324	19	125	174
S10	188	111	21	55	158

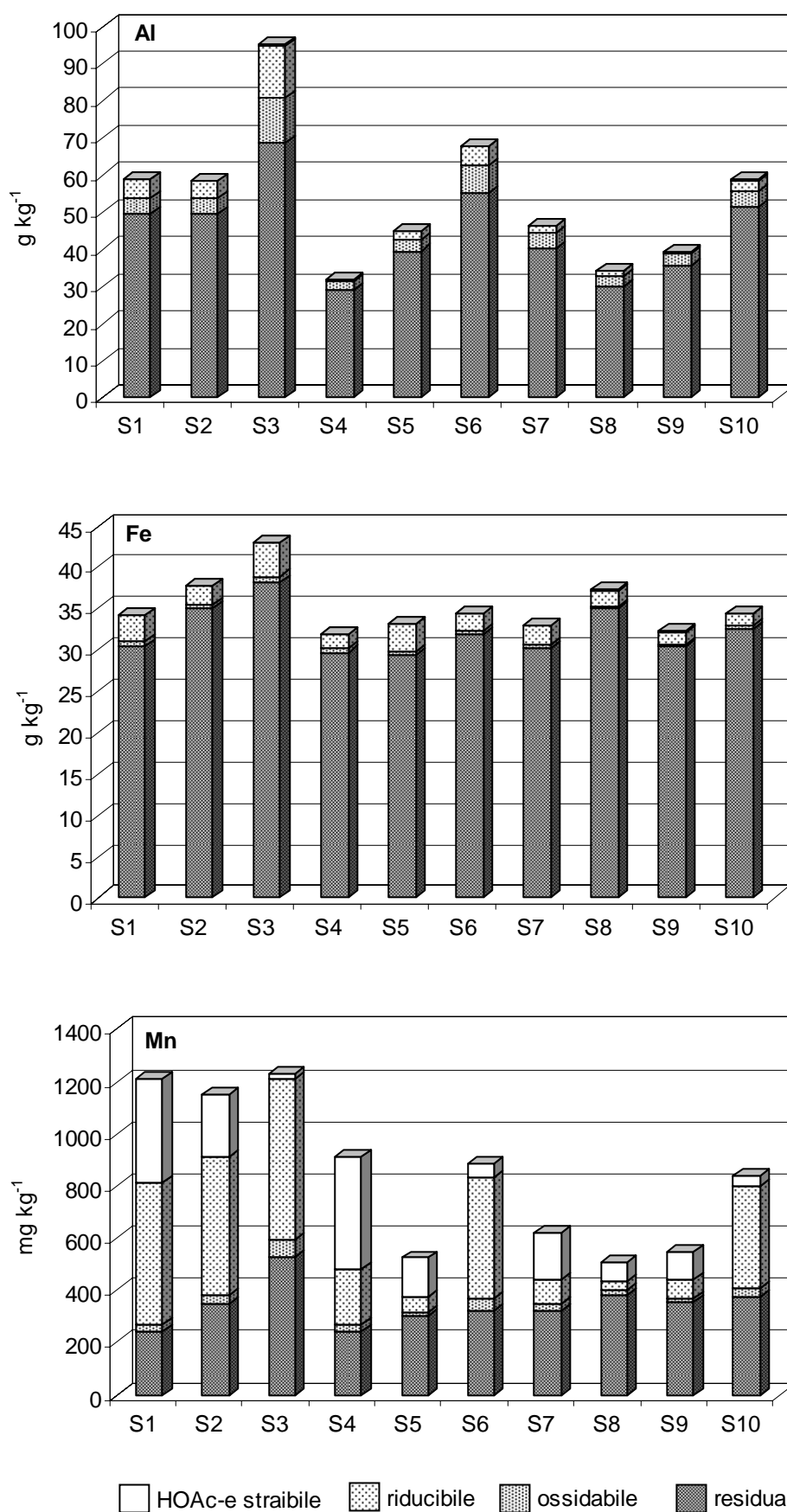


Figura 5.4. Contenuto di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia nelle frazioni estratte in sequenza dai sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana.

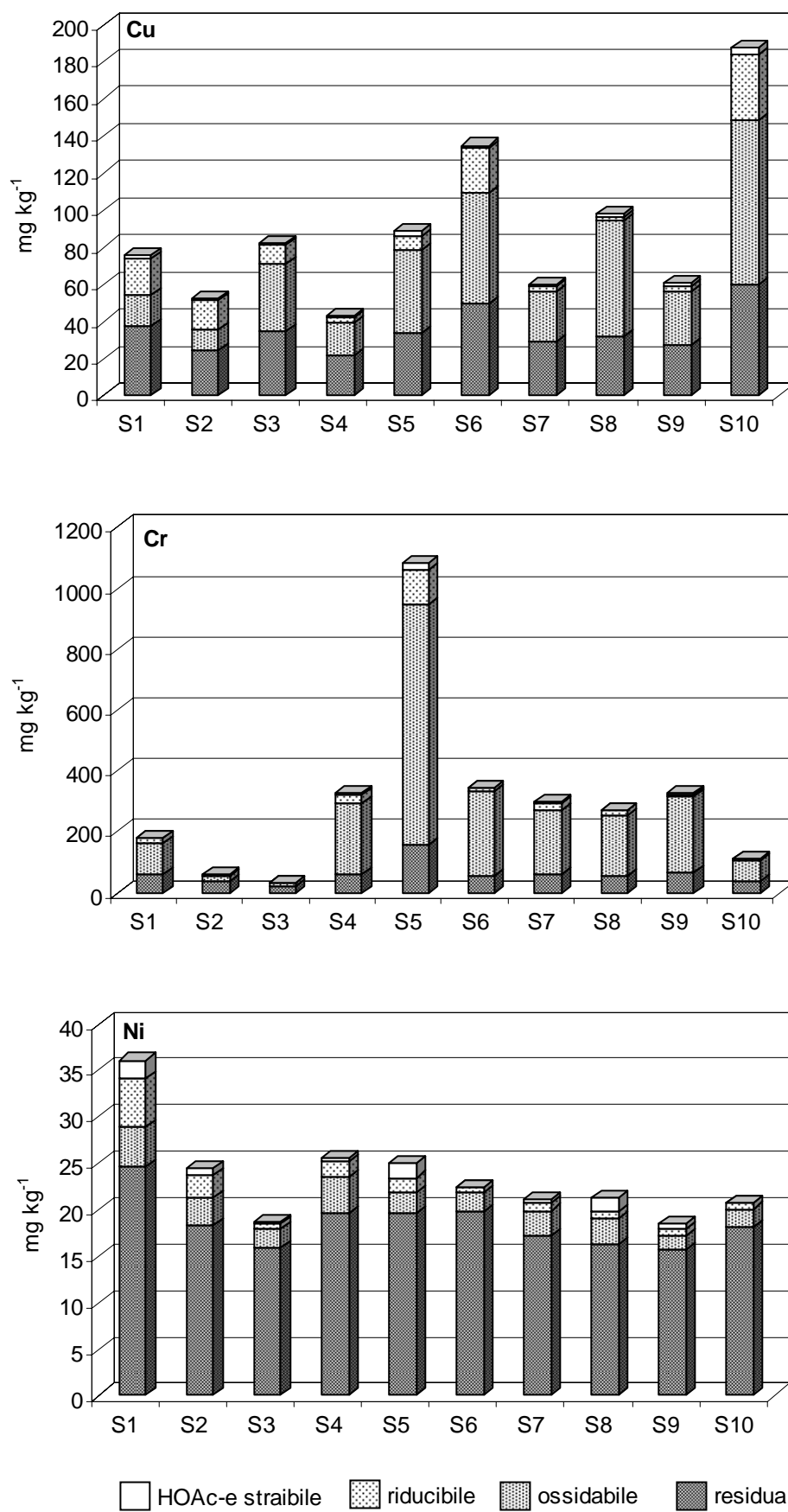


Figura 5.4. continua

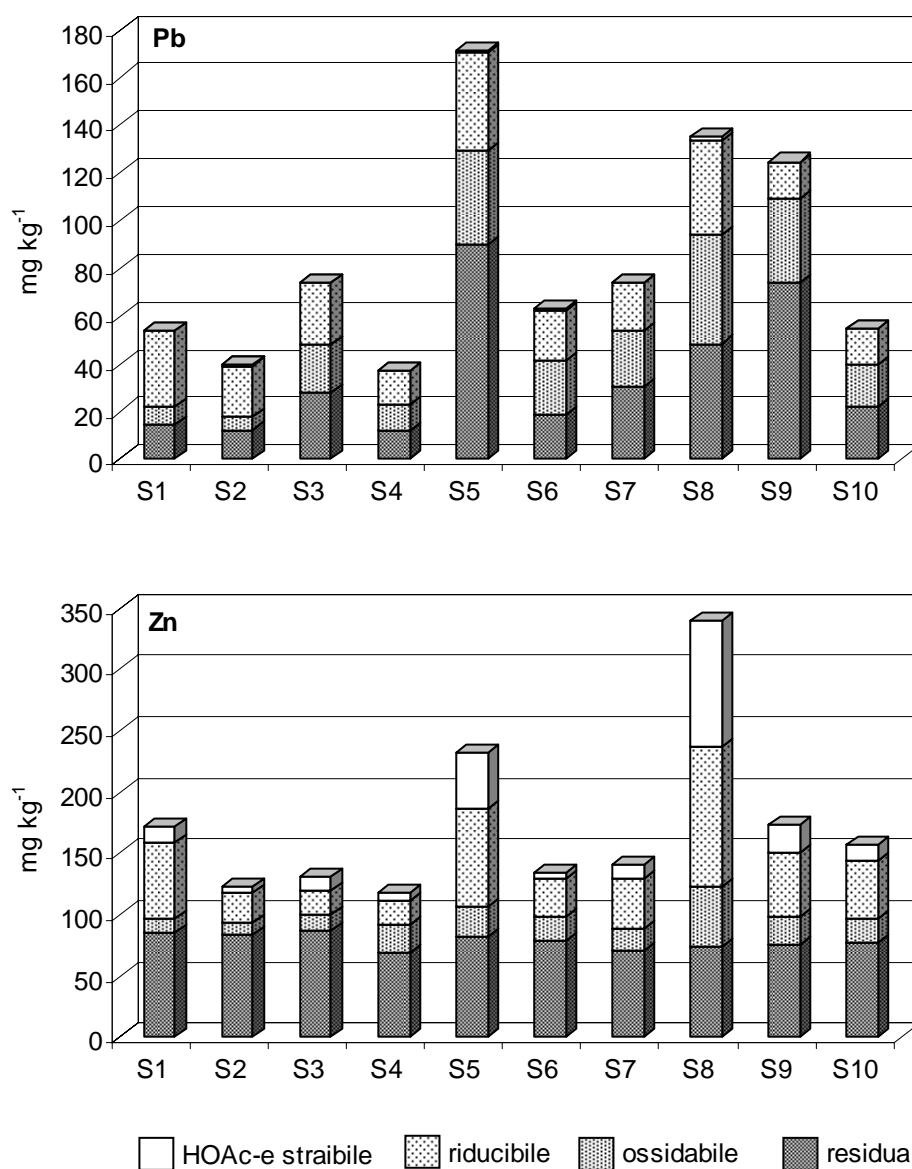


Figura 5.4. continua

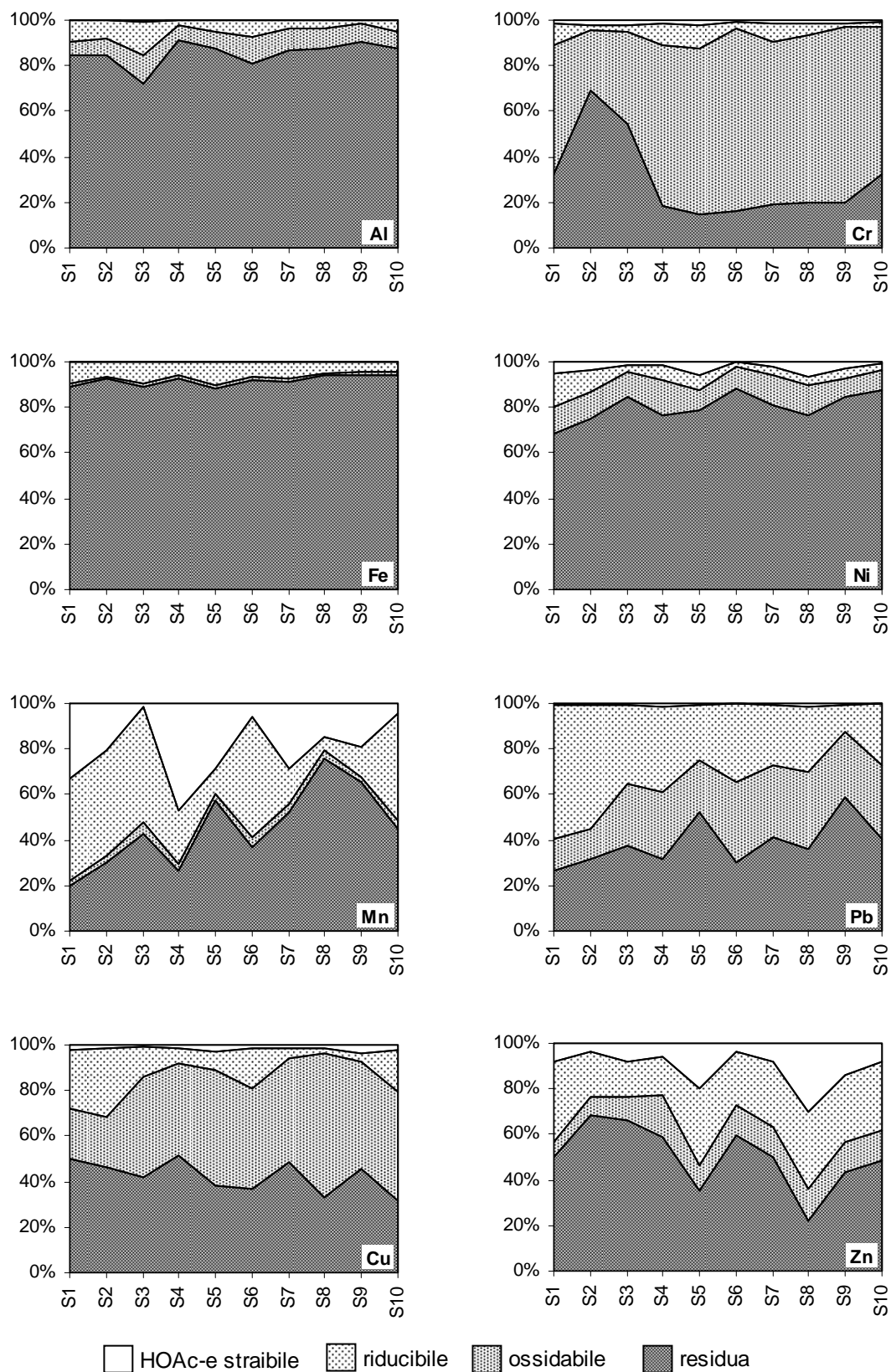


Figura 5.5. Distribuzione percentuale di Al, Fe, Mn ed elementi in traccia tra le frazioni estratte in sequenza dai sedimenti prelevati lungo l'asse fluviale del Solofrana.

5.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE FRAZIONI GRANULOMETRICHE FINI DI SUOLI E SEDIMENTI FLUVIALI DELLA VALLE DEL TORRENTE SOLOFRANA

5.3.1 Indagini microscopiche (OM), submicroscopiche (SEM) e microanalitiche (EDS, WDS) su sezioni sottili di campioni indisturbati

Sezioni sottili di campioni indisturbati di suolo, prelevati dagli orizzonti dei profili P1 (soggetto a periodiche inondazioni del Solofrana) e P2 (irrigato con acque contaminate), sono state sottoposte ad indagini microscopiche, submicroscopiche e microanalitiche.

5.3.1.1 Osservazioni al microscopio ottico

L'analisi micromorfologica al microscopio ottico a luce polarizzata ha evidenziato, negli orizzonti di superficie del profilo P1 (0-8 cm), costituiti dalla deposizione di sedimenti fluviali post-inondazione, una struttura massiva, composta dall'addensamento di particelle fini minerali e organiche (figura 5.6 (a)). Più in profondità, all'interfaccia con l'orizzonte Ap (8-60 cm) la struttura è caratterizzata dalla presenza di aggregati di particelle più grossolane, con interposti livelli di deposizione di materiale fine (figura 5.6 (b)). Si notano, inoltre, all'interno della matrice fine, figure di segregazione del Fe.

Gli orizzonti superficiali del profilo P2 (0-14 cm) presentano una struttura con aggregati di particelle fini e grani delle dimensioni della sabbia, intercalati da spazi vuoti. Peculiare è la presenza di microaggregati di materiali fini arrotondati (figura 5.7 (a)) e di accumulo di materiali fini nei pori (figura 5.7 (b)), presumibilmente materiali arrivati al suolo con le acque di irrigazione. Si notano anche in questo caso frequenti figure di segregazione del Fe, mentre rare sono le pellicole di Fe.

In entrambi i profili, la presenza di aggregati arrotondati di materiale fine (figura 5.8 (a)), alcuni dei quali con evidenti segni di attività biologica (figura 5.8 (b)), l'accumulo di materiali fini nella matrice (figure 5.8 (c) e (d)) e le pellicole di Fe si osservano anche negli orizzonti profondi, sebbene con minore frequenza.

Le osservazioni al microscopio ottico mettono in evidenza l'accumulo sulla superficie e nel suolo di materiali fini portati dalle acque del torrente durante le esondazioni e dalle stesse acque impiegate a fini irrigui. La presenza, anche negli orizzonti profondi, di tali materiali, sotto forma di aggregati o di accumuli all'interno dei pori, è attribuibile all'incorporazione dei sedimenti dovuta alle lavorazioni e a fenomeni di traslocazione di colloidali verso gli orizzonti

profondi. Tali osservazioni hanno spinto ad approfondire l'analisi delle frazioni fini, sia nei campioni di suolo indisturbati, sia nei campioni di suolo sciolto. La migrazione di contaminanti metallici nel suolo, infatti, può avvenire non solo in soluzione, ma anche sotto forma colloidale, tenuto conto che gli elementi in traccia possono essere adsorbiti sulla superficie dei colloidi (Kretzschmar *et al.*, 1999). I colloidi sono stati identificati come *carriers* di metalli in traccia in acque sotterranee (McCarthy e Zachara, 1989), in fiumi e laghi (Buffle e Leppart, 1995) e in suoli lisciviati (Gounaris *et al.*, 1993).

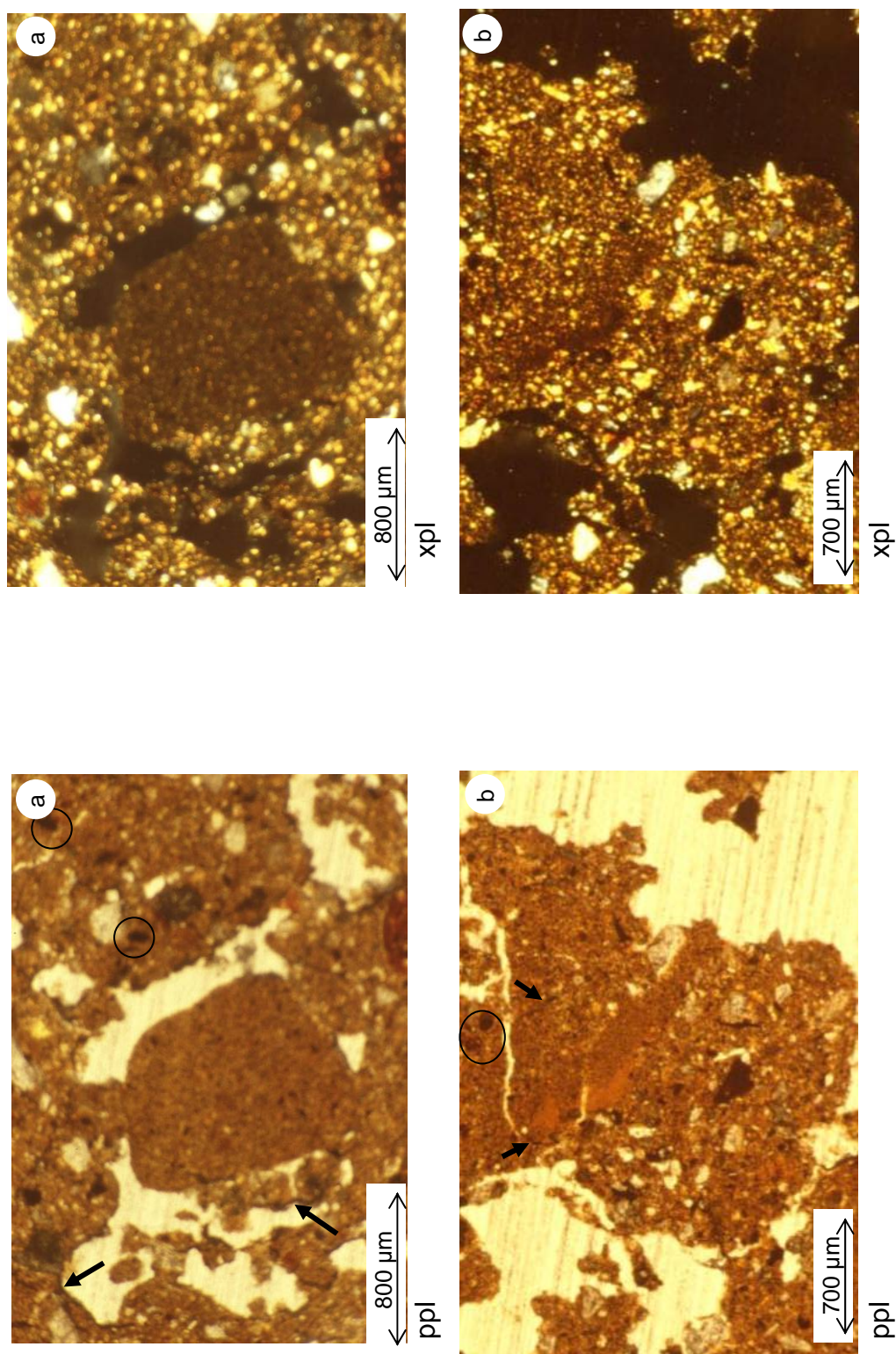


Figura 5.7. Osservazioni al microscopio ottico a luce polarizzata di sezioni sottili di campioni indisturbati del suolo P2 (0-14 cm). (a) aggregato di materiali fini arrotondato; (b) accumulo di materiali fini.

○ = figure di segregazione del Fe; ↑ = pellicole di Fe; ppl = luce polarizzata piana; xpl = luce polarizzata incrociata

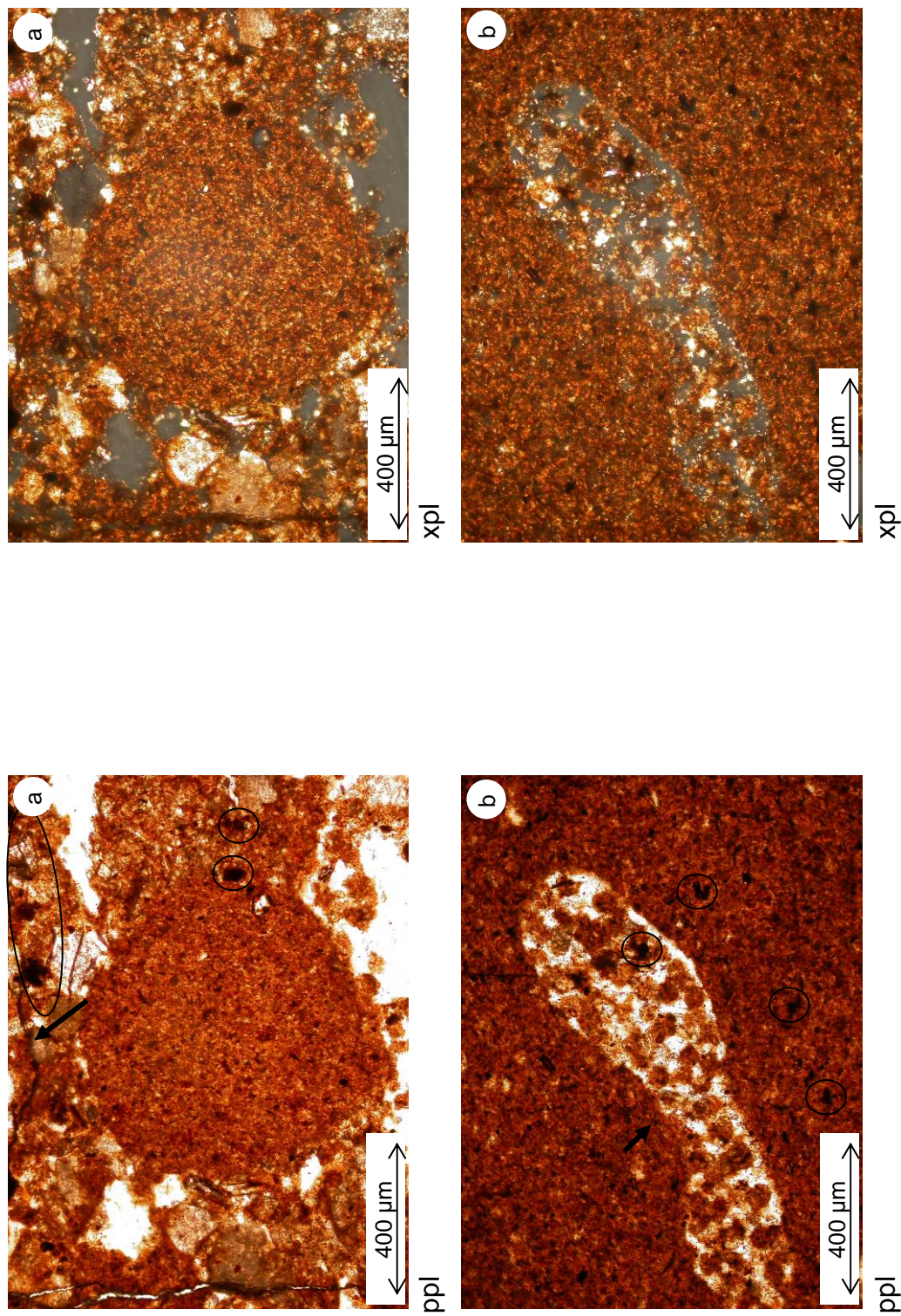


Figura 5.8. Osservazioni al microscopio ottico a luce polarizzata di sezioni sottili di campioni indisturbati degli orizzonti profondi dei suoli P1e P2. (a) aggregato arrotondato in P2 (110-120 cm); (b) particolare di aggregato con galleria di pedofauna in P2 (110-120 cm).

○ = figure di segregazione del Fe; ↑ = pellicole di Fe; ppl = luce polarizzata piana; xpl = luce polarizzata incrociata

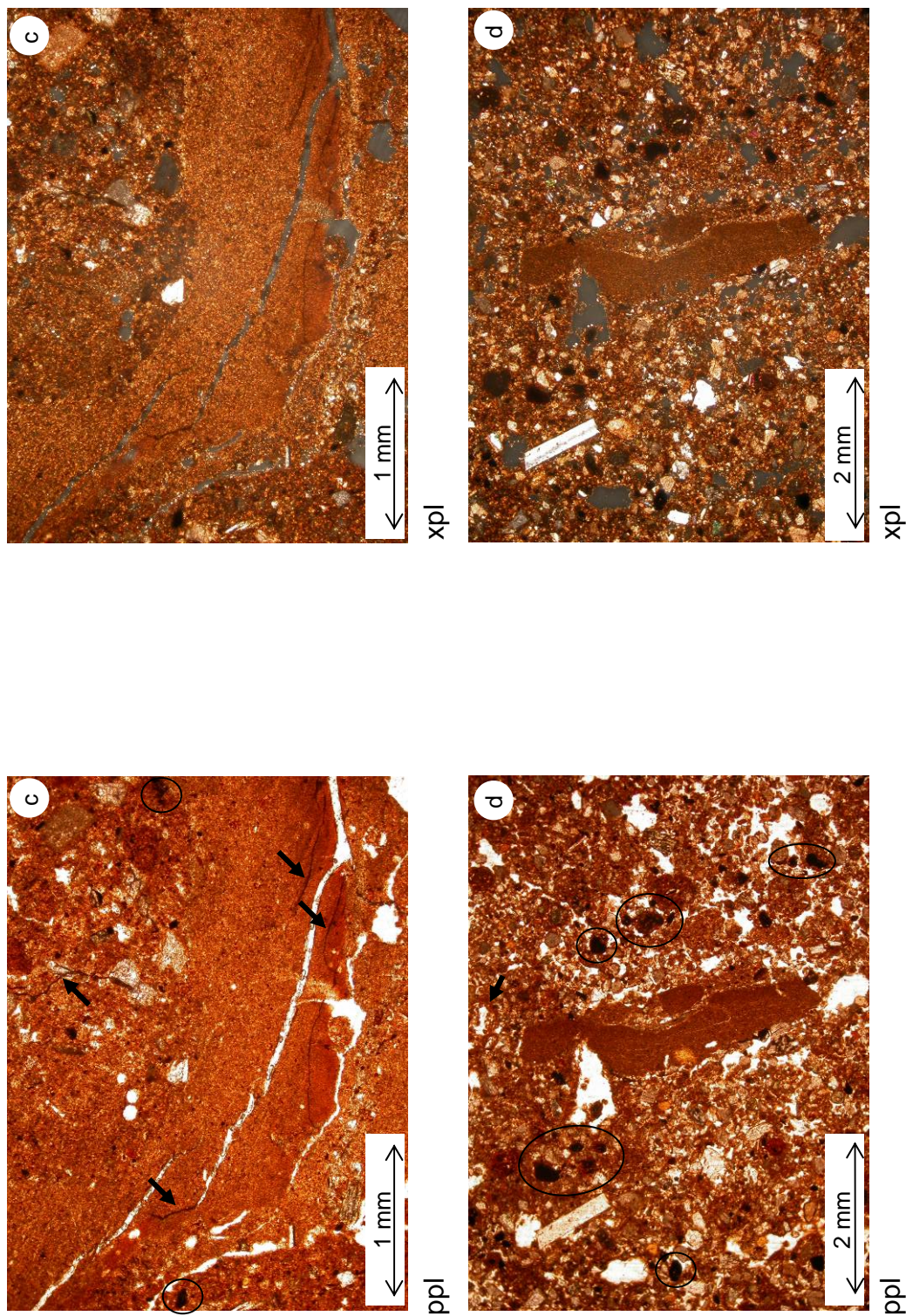


Figura 5.8. Osservazioni al microscopio ottico a luce polarizzata di sezioni sottili di campioni indisturbati degli orizzonti profondi dei suoli P1 e P2. (c) accumuli laminari di materiali fini in P2 (110-120 cm); (d) frammento di struttura laminare costituito da materiali fini in P1 (45-55 cm) .
 ○ = figure di segregazione del Fe; ↑ = pellicole di Fe; xpl = luce polarizzata incrociata

5.3.1.2 *Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di energia (SEM/EDS)*

Campioni indisturbati di suolo sono stati sottoposti ad analisi qualitativa al SEM/EDS in modalità *back-scattered* ed i risultati sono stati visualizzati mediante mappe di distribuzione degli elementi. Nella figura 5.9 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi di un aggregato subrotondeggiante di particelle fini dell'orizzonte superficiale (0-5 cm) del profilo P2. Le mappe di distribuzione mostrano come tale aggregato sia costituito principalmente da Si e Al, insieme con Fe, Ca, K e Mg. Tutti questi elementi sembrano uniformemente distribuiti all'interno dell'aggregato, che mostra, quindi, una composizione apparentemente omogenea. Diversa è la concentrazione di Na e Mn, concentrati solo in alcuni punti. Dalle mappe di distribuzione si nota anche che la composizione chimica della matrice circostante è molto simile a quella dell'aggregato.

Nel caso degli elementi in traccia Cu e Cr, i limiti di rilevabilità strumentale della microsonda EDS sono risultati troppo elevati per ottenere un segnale chiaramente distinto dal rumore di fondo (Aurischio e Gianfagna, 2005). La presenza di tali elementi è stata accertata quando lo stesso campione è stato analizzato mediante microsonda WDS (paragrafo 5.3.1.3).

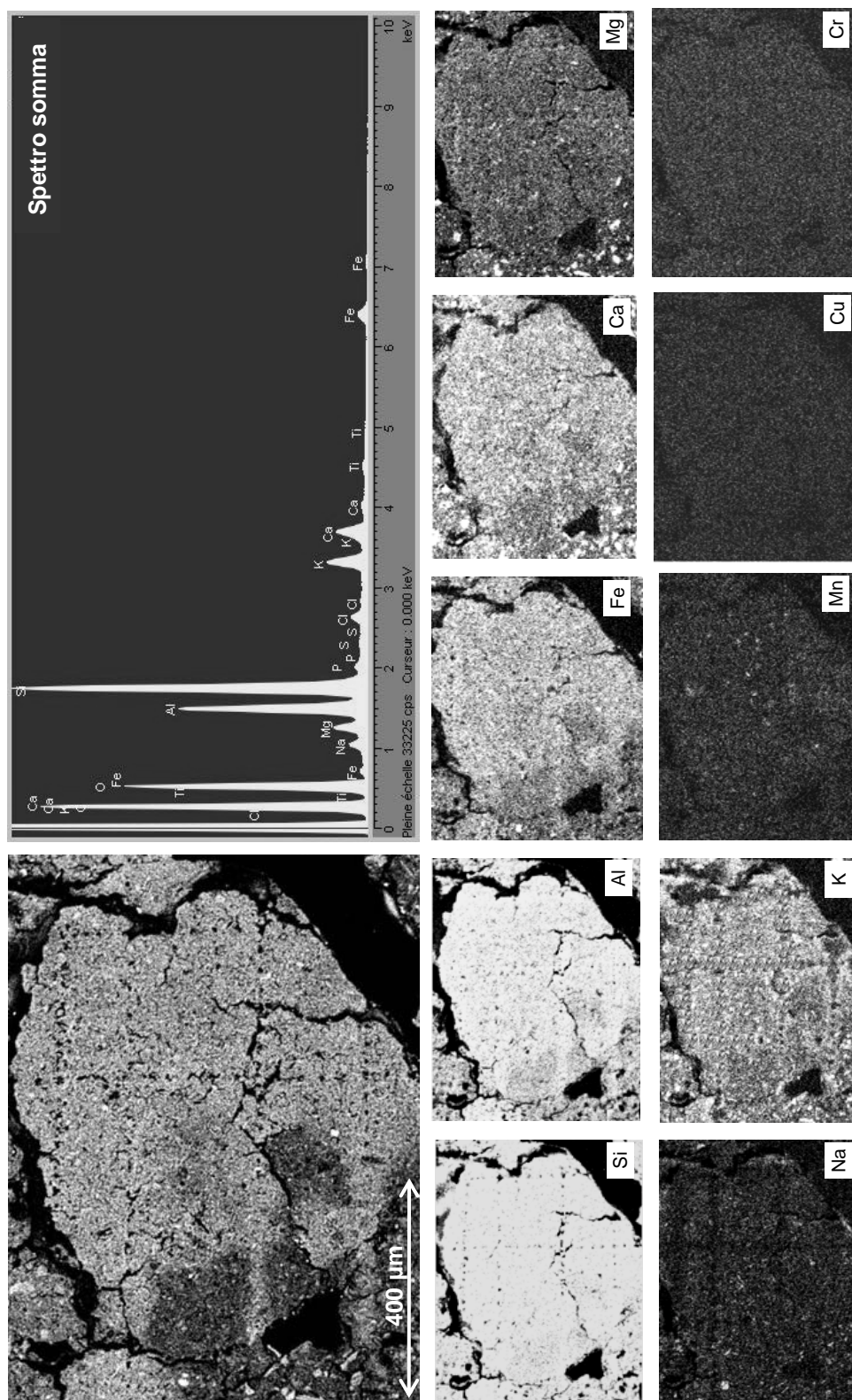


Figura 5.9. Mappe di distribuzione degli elementi al SEM/EDS di un aggregato di particelle fini dell'orizzonte superficiale (0-5 cm) del profilo P2

5.3.1.3 *Microanalisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato con spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda (SEM/WDS)*

L'analisi SEM/WDS condotta sugli orizzonti superficiali (0-8 cm) del profilo P1, a struttura massiva (tabelle 5.7.a e 5.7.b), e su un aggregato di particelle fini dai contorni irregolari, situato all'interfaccia con l'orizzonte profondo 8-60 cm (tabelle 5.8.a e 5.8.b), evidenzia la coesistenza in entrambi i casi di minerali sia primari, sia secondari. Gli orizzonti superficiali presentano concentrazioni più elevate di CaO, MgO, Na₂O e K₂O rispetto all'aggregato, che risulta più ricco di SiO₂, Al₂O₃ e FeO. Il rapporto molare SiO₂ / Al₂O₃ è ~4 in entrambi i casi, con valore più elevato nell'aggregato. Gli orizzonti superficiali, costituiti da depositi di sedimenti fluviali risultano significativamente più ricchi in Cr e Cu, rispetto all'aggregato di materiali fini accertato a maggiore profondità. In particolar modo, elevata (1638 mg kg⁻¹) è la quantità di Cr dell'orizzonte superficiale.

Nell'orizzonte superficiale del profilo P2 (0-5 cm) l'analisi SEM/WDS è stata condotta su un aggregato arrotondato di particelle fini (tabelle 5.9.a e 5.9.b) e sul materiale fine accumulato all'interno di un poro (tabelle 5.10.a e 5.10.b). Il contenuto di macroelementi nei due siti è simile, anche se i materiali fini nel poro risultano più ricchi in K₂O e più poveri in Na₂O rispetto all'aggregato. Il rapporto molare SiO₂ / Al₂O₃ è ~3. Il contenuto di Cr e Zn, e, in misura minore, di Cu e Ni risulta più elevato nei materiali fini accumulati nel poro che nell'aggregato. Dall'osservazione delle immagini al microscopio ottico a luce polarizzata, le dimensioni delle particelle accumulate all'interno del poro appaiono più piccole di quelle delle particelle costituenti l'aggregato. Il più basso rapporto Si/Al osservato nei materiali fini del suolo P2 induce ad ipotizzare che l'acqua, nel suo movimento all'interno del suolo, non solo trasporta i costituenti solidi, ma esercita su di essi una selezione, allontanando, e quindi trasportando, in maggior misura le particelle più fini. La maggiore concentrazione degli elementi in traccia nel materiale accumulato all'interno del poro induce ad ipotizzare un'associazione di tali elementi a particelle di dimensioni colloidali, capaci di migrare in sospensione acquosa nel *network* di pori del suolo.

Per il profilo P2 l'analisi al SEM/WDS è stata condotta anche su un aggregato con tracce di attività biologica (galleria di lombrichi) (tabelle 5.11.a e 5.11.b; tabelle 5.12.a e 5.12.b) e su un accumulo laminare di materiali fini osservati nell'orizzonte profondo 59-123 cm (tabelle 5.13.a e 5.13.b; tabelle 5.14.a e 5.14.b).

Dell'aggregato sono state analizzate sia la matrice che gli escrementi dei lombrichi. Questi ultimi sono costituiti prevalentemente da sostanza organica, come suggeriscono le basse

concentrazioni di macroelementi misurate (tabella 5.11.a.). L'analisi degli elementi in traccia ha messo in evidenza un arricchimento in Ni e, in misura minore, Cr, accompagnato da un impoverimento in Cu degli escrementi di lombrichi, rispetto alla matrice circostante (tabelle 5.11.b. e 5.12.b.). All'interno dell'accumulo laminare di particelle fini sono state individuate due aree con granulometria e colore differenti, analizzate separatamente. L'area con materiali dalla granulometria più fine e di colore più rossastro è risultata più ricca di Al_2O_3 e FeO (tabelle 5.13.a. e 5.14.a.). Tale arricchimento, presumibilmente, potrebbe essere dovuto all'accumulo di minerali argillosi ed ossidi di Fe. La stessa area risulta anche più ricca di elementi in traccia (tabelle 5.13.b. e 5.14.b.), le cui concentrazioni, tuttavia, ad eccezione dello Zn, se confrontate con quelle misurate in superficie, risultano più basse.

La presenza di aggregati con segni di attività biologica ad una profondità di 110-120 cm è un'ulteriore evidenza di processi di rimescolamento del suolo, molto probabilmente dovuti a lavorazioni profonde. Le lavorazioni incorporano i sedimenti fluviali nel suolo e possono contribuire ad una traslocazione in profondità di elementi in traccia, qualora questi siano associati ai sedimenti. Tuttavia, l'analisi dell'aggregato di materiali fini accertato in profondità ha rilevato quantità di elementi in traccia simili o più basse, rispetto a quelle misurate nello stesso suolo in superficie. L'analisi degli escrementi di lombrichi ha evidenziato siti di accumulo localizzato di Ni e Cr, in conseguenza dell'attività della microfauna.

Anche l'analisi SEM/WDS degli accumuli laminari di particelle fini presenti in profondità ha rivelato una concentrazione di elementi in traccia generalmente più bassa di quella misurata nelle frazioni fini presenti negli orizzonti di superficie. Sembrerebbe, quindi, che, nei suoli studiati, la migrazione delle particelle fini arricchite in elementi in traccia non raggiunga profondità elevate, o che il mescolamento delle particelle fini contaminate con quelle non contaminate presenti nel suolo porti ad una diluizione delle concentrazioni. I fattori che regolano la dispersione dei colloidali nella fase liquida del suolo e la loro mobilità lungo il profilo sono molteplici: natura, carica superficiale e dimensioni delle particelle colloidali, proprietà fisico-chimiche del suolo, composizione chimica della soluzione del suolo e velocità di circolazione dell'acqua all'interno dei pori (Citeau *et al.*, 2001; Kaplan *et al.*, 1996; Plus e Powell, 1992).

Analisi al SEM/WDS degli orizzonti superficiali (0-8 cm) del profilo P1, a struttura massiva

Tabella 5.7.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 4 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
%									
22.73	9.93	1.90	3.57	1.47	0.74	2.16	0.05	0.51	
±13.00	±3.63	±0.50	±2.15	±1.41	±0.97	±2.23	±0.06	±0.60	

Tabella 5.7.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 10 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
105 ± 4	1638 ± 61	32 ± 4	113 ± 4

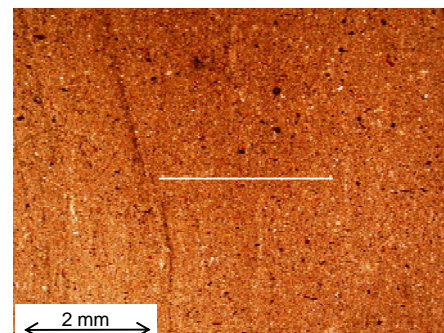


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

Analisi al SEM/WDS di un aggregato di particelle fini dai contorni irregolari, situato all'interfaccia tra gli orizzonti superficiali e l'orizzonte profondo 8-60 cm del profilo P1

Tabella 5.8.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 4 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
%									
26.01	10.20	2.21	3.02	0.78	0.26	1.28	0.07	0.26	
+8.01	+6.72	+1.13	+2.48	+0.49	+0.21	+0.30	+0.08	+0.18	4.33

Tabella 5.8.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 10 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
86 ± 3	146 ± 13	26 ± 4	112 ± 5

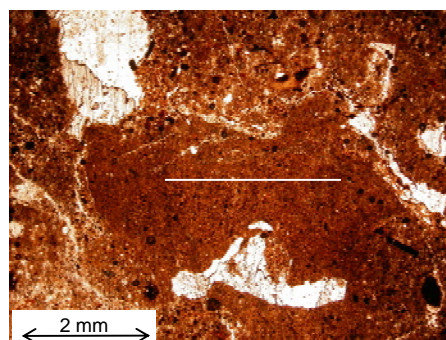


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

Analisi al SEM/WDS di un aggregato arrotondato di particelle fini dell'orizzonte di superficie (0-5 cm) del profilo P2

Tabella 5.9.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 10 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
%									
36.99	19.95	5.59	3.64	2.22	1.05	1.62	0.10	0.64	
+9.09	+2.79	+2.25	+3.51	+2.04	+2.38	+1.39	+0.06	+0.37	

Tabella 5.9.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 1500 punti analizzati lungo i transetti indicati nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
218 ± 39	97 ± 66	41 ± 13	36 ± 23

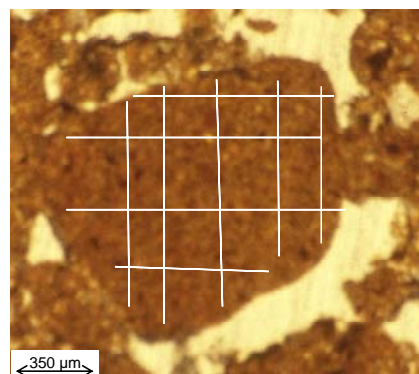


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

Analisi al SEM/WDS di materiale fine accumulato all'interno di un poro dell'orizzonte di superficie (0-5 cm) del profilo P2

Tabella 5.10.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 14 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
%									
35.67	18.70	5.62	4.56	2.69	0.40	3.14	0.17	0.52	
+11.90	+6.25	+2.64	+7.97	+5.43	+0.30	+4.52	+0.13	+0.24	3.24

Tabella 5.10.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 30 punti analizzati lungo i transetti indicati nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
243 ± 44	273 ± 61	56 ± 8	70 ± 23

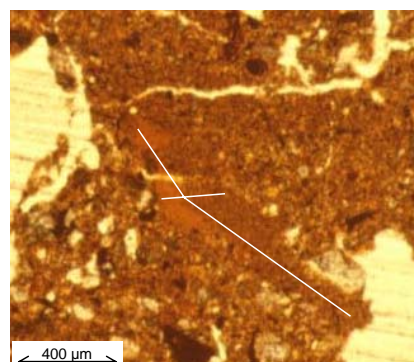


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

Analisi al SEM/WDS di escrementi di lombrichi in un aggregato con tracce di attività biologica dell'orizzonte profondo 59-123 cm del profilo P2

Tabella 5.11.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 4 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

transferts indiqués dans le tableau ci-dessous indiqués dans le tableau ci-dessous									SiO ₂ / Al ₂ O ₃
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	
%									
7.92	2.37	0.01	0.18	0.17	0.43	0.41	<lrs	<lrs	5.67
±6.61	±1.94	±0.01	±0.04	±0.15	±0.41	±0.37	–	–	

Tabella 5.11.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 10 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
3	88	222	56
± 3	± 12	± 6	± 6

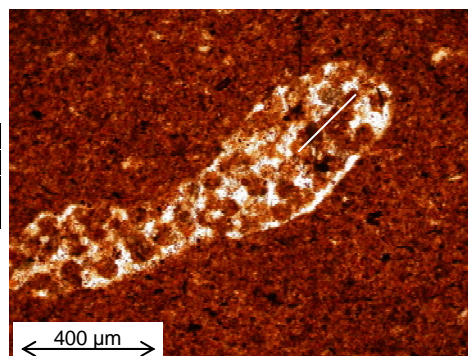


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

Analisi al SEM/WDS della matrice di un aggregato con tracce di attività biologica dell'orizzonte profondo 59-123 cm del profilo P2

Tabella 5.12.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 4 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

transetto indicato nella foto e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$									$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$
SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	
%									
17.59	8.28	1.12	1.29	1.04	1.03	0.67	0.02	0.21	3.60
+4.61	+0.79	+0.39	+1.03	+0.03	+0.77	+0.17	+0.02	+0.10	

Tabella 5.12.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 10 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
46	55	34	53
± 5	± 8	± 3	± 4

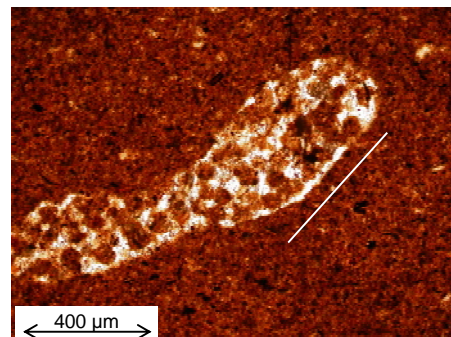


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

Analisi al SEM/WDS dei materiali dalla granulometria più fine presenti in una zona di accumulo laminare di materiali fini nell'orizzonte profondo 59-123 cm del profilo P2

Tabella 5.13.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 3 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
%									
26.26	17.45	2.56	2.05	0.87	0.49	0.96	0.02	0.49	
±1.57	±0.28	±0.78	±0.91	±0.21	±0.20	±0.14	±0.03	±0.16	

Tabella 5.13.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 10 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
24	63	53	92
± 2	± 8	± 4	± 5

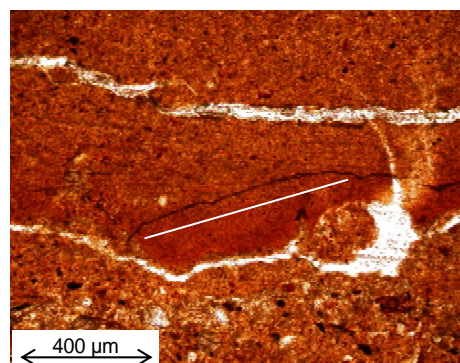


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

Analisi al SEM/WDS dei materiali dalla granulometria meno fine presenti in una zona di accumulo laminare di materiali fini nell'orizzonte profondo 59-123 cm del profilo P2

Tabella 5.14.a Quantità di macroelementi (media \pm DS di 4 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto) e rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
%									
21.67	6.81	1.00	0.69	0.77	0.19	0.49	0.04	0.16	
+12.89	+3.86	+0.82	+0.38	+0.44	+0.09	+0.32	+0.07	+0.12	

Tabella 5.14.b. Quantità di microelementi (media \pm DS di 10 punti analizzati lungo il transetto indicato nella foto).

Cu	Cr	Ni	Zn
mg kg^{-1}			
18	13	1	26
± 4	± 8	± 3	± 5

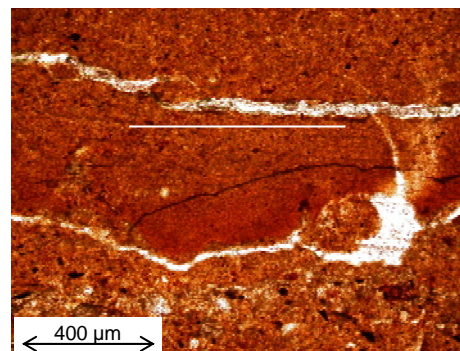


Immagine al microscopio ottico a luce polarizzata piana

5.3.2 Indagini su frazioni granulometriche fini ($\varnothing < 2.0 \mu\text{m}$ e $\varnothing < 0.1 \mu\text{m}$) separate da suoli e sedimenti

5.3.2.1 Dissoluzioni selettive

Nella tabella 5.15 sono mostrate le quantità di Si, Al e Fe, estratte in ammonio ossalato acido ed in sodio ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) dalla frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, separata, dopo trattamento con H_2O_2 , dai diversi orizzonti dei suoli P1 (soggetto a periodiche inondazioni del Solofrana) e P2 (irrigato con acque contaminate), dall'orizzonte superficiale del suolo C (non soggetto ad inondazioni e mai irrigato) e dal sedimento S_E (deposto sul suolo in seguito ad inondazione).

Il rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici, calcolato a partire dalla formula $(\text{Al}_\text{o} - \text{Al}_\text{d})/\text{Si}_\text{o}$ (Dahlgren, 1994), è compreso tra 1.5 e 2.1 nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ dei suoli, è pari a 1.4 nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ del sedimento e rientra sempre nell'intervallo più comunemente riscontrato per i materiali allofanici (1.0-2.0). I risultati ottenuti vanno interpretati con prudenza, tenuto conto che i trattamenti con ossalato e DCB possono dissolvere, sebbene in maniera soltanto parziale, anche fasi minerali diverse da allofane ed imogolite, quali i fillosilicati (Dahlgren, 1994) e tenuto conto che i campioni analizzati erano stati precedentemente trattati con H_2O_2 .

Assumendo che le quantità di Si estratte in ossalato derivino unicamente dai materiali allofanici (MA), è stata effettuata una stima delle quantità di allofane/imogolite presenti nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$, moltiplicando i valori di Si_o per un fattore di conversione, mediante la formula $\text{MA} = 100 * \text{Si}_\text{o} / \{23.4 - 5.1(\text{Al}_\text{o} - \text{Al}_\text{d}) / \text{Si}_\text{o}\}$ (Buondonno e Coppola, 2005). In base a tale stima, i materiali allofanici ammonterebbero al 6.3-11.9% nel suolo ed al 7.6% nel sedimento.

La *active iron fraction* ($\text{Fe}_\text{o}/\text{Fe}_\text{d}$) della frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ è compresa tra 0.4 e 1.0, indicando una variabilità dello stato evolutivo, che risulta maggiore nel suolo soggetto ad inondazioni e trascurabile nel suolo controllo. Tra gli ossidi di Fe a scarso ordine cristallino, il contenuto di ferridrite presente nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$, stimato in base alla formula $\text{Fe}_\text{st} = 1.7 \text{Fe}_\text{o}$ (Childs, 1985), ammonta a 1.4-2.2% nel suolo e a 2.1% nel sedimento. Gli ossidi di Fe cristallini, la cui quantità è stata stimata mediante la formula $\text{Fe}_\text{d}-\text{Fe}_\text{o}$, raggiungono nel suolo valori dell'1.3% e nel sedimento dello 0.3%.

Le estrazioni in ammonio ossalato ed in DCB hanno portato in soluzione anche quantità, più o meno apprezzabili, di Cr, che risultano elevate nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ degli orizzonti di

superficie del suolo soggetto ad inondazioni (P1) e del suolo irrigato con acque contaminate (P2), ed ancor più elevate nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ del sedimento. Un confronto tra le quantità di Cr estratte in ossalato e le rispettive quantità estratte in DCB induce ad ipotizzare che: (1) negli orizzonti di superficie dei due suoli contaminati, il Cr estratto potrebbe essere associato ad ossidi a scarso ordine cristallino, a materiali allofanici e para-allofanici, ad eventuali fillosilicati microcristallini, parzialmente dissolti dagli attacchi selettivi; (2) nell'orizzonte profondo 8-60 cm del profilo P1 e nel sedimento, l'elemento potrebbe essere associato ad ossidi (cristallini e non), a materiali para-allofanici e ad eventuali fillosilicati microcristallini parzialmente dissolti; (3) negli orizzonti profondi dei profili P1 e P2 e nel suolo controllo C, le piccole quantità di Cr osservate sarebbero legate essenzialmente ad ossidi cristallini di Fe. Tenuto conto che i campioni analizzati erano stati precedentemente trattati con H_2O_2 , bisogna, tuttavia, considerare anche un effetto di ridistribuzione del Cr precedentemente legato ai complessi organominerali e liberato in seguito alla distruzione della sostanza organica.

Tabella 5.15. Si, Al, Fe e Cr estratti in ammonio ossalato (X_o) e ditionito-citrato-bicarbonato (X_d) dalla frazione granulometrica $<2.0 \mu m$, separata dai suoli P1 (soggetto a periodiche inondazioni del Solofrana), P2 (irrigato con acque contaminate) e C (non soggetto ad inondazioni e mai irrigato) e dal sedimento S_E (deposto sul suolo in seguito ad inondazione).

Campione	profondità cm	Si_o	Al_o	Fe_o	Si_d	Al_d	Fe_d	$\frac{Al_o-Al_d}{Si_o}$	$\frac{Fe_o}{Fe_d}$	MA	%			mg kg ⁻¹		
											Fe_{st}	Fe_d-Fe_o	Cr_o	Cr_d		
P1	0-5	1.2	2.7	1.3	0.1	0.5	1.6	1.9	0.8	8.5	2.2	0.3	65.0	60.0		
	5-8	1.5	3.3	1.2	0.3	0.9	2.5	1.5	0.5	9.8	2.1	1.3	51.0	52.5		
	8-60	1.4	2.8	0.8	0.3	0.7	2.1	1.5	0.4	8.9	1.4	1.3	15.0	20.5		
	60-130	1.8	3.7	1.6	0.3	0.8	2.6	1.6	0.6	11.9	2.7	1.0	0.0	6.5		
P2	0-5	0.9	2.0	1.1	0.1	0.4	1.4	1.8	0.8	6.3	1.8	0.4	69.0	65.5		
	5-14	1.2	2.9	1.3	0.3	0.7	1.9	1.7	0.7	8.5	2.2	0.6	47.0	41.0		
	14-59	1.3	3.4	1.1	0.3	0.6	1.7	2.1	0.6	10.5	1.9	0.6	0.0	8.5		
	59-123	1.0	2.0	0.9	0.1	0.4	1.3	1.7	0.7	6.6	1.6	0.3	0.0	6.0		
C	0-30	1.1	2.2	1.2	0.1	0.4	1.2	1.6	1.0	7.3	2.0	0.0	0.0	4.0		
S_E	1.2	2.3	1.2	1.2	0.1	0.5	1.5	1.4	0.8	7.6	2.1	0.3	207.0	210.5		

Al_o-Al_d/Si_o = rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici, Fe_o/Fe_d = *active iron fraction*, MA=quantità stimate di materiali allofanici (allofane ed imogolite), Fe_{st} =quantità stimata di ferridrite, Fe_d-Fe_o =quantità stimata di ossidi di Fe cristallini.

5.3.2.2 Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)

L'analisi ai raggi X è stata effettuata su preparati orientati delle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$, saturate con Ca, separate dai campioni di suolo (P1, P2 e C) e di sedimento (S_E):

- ✓ dopo trattamento con H_2O_2 (H_2O_2);
- ✓ dopo trattamento con H_2O_2 più ditionito-citrato-bicarbonato ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$);
- ✓ dopo trattamento con H_2O_2 più ammonio ossalato ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$);
- ✓ dopo trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$);
- ✓ senza nessun trattamento (NT).

Le stesse frazioni sono state, inoltre, separate da un campione di superficie del suolo P2, mantenuto umidi e senza nessun pretrattamento (ND).

5.3.2.2.1 Frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ (H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$)

L'analisi ai raggi X della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, separata dai campioni di suolo (P1, P2 e C) e di sedimento (S_E), dopo trattamento con H_2O_2 per la rimozione della sostanza organica, rivela, in tutti i campioni la presenza di fillosilicati 1:1 e 2:1, nonché di minerali primari quali quarzo (0.33 nm) e feldspati (0.32 nm) e, in alcuni casi, la presenza di carbonati (figure 5.10.a,b,c). La diversa intensità dei picchi dei minerali primari, molto più evidenti negli spettri dei campioni P1 (0-5 cm), P2 (0-5 e 59-123 cm), S_E e C, che negli spettri dei restanti campioni, deve essere attribuita ad una lieve differenza granulometrica dei due gruppi, piuttosto che ad una diversa concentrazione di tali minerali. Ciò non inficia i risultati ottenuti, essendo l'indagine finalizzata alla caratterizzazione dei minerali argillosi.

La presenza di carbonati, indicata dal picco a 0.29 nm, è evidente nell'orizzonte di superficie (0-5 cm) di P1, e negli orizzonti superficiale (0-5 cm) e profondo (59-123 cm) di P2.

In tutti i campioni, i picchi a 1.00 nm e 0.70 nm indicano, rispettivamente, la presenza di illite e/o mica e di caolinite e/o halloysite a 0.7 nm.

Negli orizzonti superficiali (0-5 e 5-8 cm) del profilo P1, negli orizzonti superficiale (0-5 cm) e profondo (59-123 cm) del profilo P2, nel suolo controllo e nel sedimento, è presente un picco a 1.42-1.49 nm, slargato e di bassa intensità. Tale picco, nell'orizzonte profondo (59-123 cm) del profilo P2 e nel suolo controllo C, collassa a 1.00 nm dopo riscaldamento a 300 °C, suggerendo la presenza di vermiculiti, mentre, in tutti gli altri casi, l'espansione dopo trattamento con etilenglicole suggerisce la presenza di smectiti. L'identificazione certa di tali

minerali risulta, tuttavia, ardua, a causa della bassa risoluzione dei picchi. Per tale motivo, al fine di ottenere diffrattogrammi di migliore qualità, l'analisi ai raggi X è stata ripetuta, dopo trattamento con ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), per la rimozione degli ossidi di ferro e dei materiali para-allofanici, e dopo trattamento con ammonio ossalato acido (OXA), per la rimozione sia dei materiali allofanici e para-allofanici e dell'imogolite, sia degli ossidi a scarso ordine cristallino.

In seguito al trattamento con DCB (figure 5.11.a,b,c), si è ottenuto un miglioramento dei diffrattogrammi, che ha consentito una più precisa identificazione dei minerali corrispondenti al picco di 1.46-1.50 nm. L'espansione a 1.55-1.60 nm dopo trattamento con etilenglicole ha permesso l'identificazione delle smectiti. Il collassamento a 1.00 nm dopo riscaldamento a 300 °C ha permesso di identificare la vermiculite. L'assenza di variazioni dopo entrambi i trattamenti ha permesso l'identificazione della clorite. Un leggero rigonfiamento del lato destro del picco ha suggerito la presenza, in parecchi campioni, di interstratificazioni illite-smectite o illite-vermiculite. Il profilo P1 presenta nell'orizzonte superficiale (0-5 cm) smectiti e vermiculite, mentre negli altri orizzonti è evidenziata la sola presenza di smectiti, probabilmente interstratificate con illite. Il profilo P2 mostra la presenza di clorite e di interstratificati illite-vermiculite negli orizzonti superficiale (0-5 cm) e profondo (59-123 cm), e la presenza di smectiti negli orizzonti intermedi (5-14 e 14-59 cm). Clorite ed interstratificati illite-vermiculite sono presenti nel suolo controllo e nel sedimento. La clorite risulta presente soltanto nei campioni nei cui spettri sono particolarmente evidenti i picchi dei minerali primari; ciò induce ad ipotizzare che essa possa essere di origine primaria.

Dopo il trattamento con OXA (figure 5.12.a,b,c), è risultata maggiormente visibile l'espansione a 1.62-1.69 del picco a 1.40-1.44 nm, in seguito al trattamento con etilenglicole, che ha consentito di mettere in evidenza la presenza di smectiti in tutti i campioni, eccetto l'orizzonte profondo (59-123 cm) del profilo P2 ed il suolo controllo. In tutti gli orizzonti del profilo P1 risultano presenti sia smectiti, che vermiculite. Nel profilo P2, le smectiti si trovano nell'orizzonte superficiale (0-5 cm), insieme con la vermiculite, e negli orizzonti intermedi (5-14 e 14-59 cm), mentre in quello profondo (59-123 cm) risulta presente la sola vermiculite. La clorite si trova nel suolo controllo e, insieme con le smectiti, nel sedimento.

Al variare dei trattamenti (H_2O_2 ; H_2O_2 + DCB; H_2O_2 + OXA) effettuati su ciascun campione prima dell'analisi XRD, si osservano spesso cambiamenti dei diffrattogrammi. Addirittura, la presenza di alcuni minerali (in special modo cloriti, vermiculiti e smectiti), in molti campioni, è evidenziata soltanto dopo alcuni trattamenti e non dopo altri. Il comportamento varia da campione a campione, per cui non è possibile generalizzare. In linea di massima, comunque,

sembra che il trattamento con H_2O_2 + DCB sia quello che meglio evidenzia la presenza di cloriti e di vermiculiti. Il confronto dei diffrattogrammi ottenuti da ciascun campione con i vari trattamenti può pertanto fornire un quadro più completo della composizione mineralogica del campione stesso. Ciascun trattamento, infatti, da un lato contribuisce al miglioramento dei diffrattogrammi, per eliminazione di fattori di disturbo quali la sostanza organica ed i materiali amorfi e paracristallini, dall'altro, in diversi casi, sembra portare ad una parziale dissoluzione di alcuni minerali, che sembrano sparire, oppure alla formazione di artefatti, come la comparsa di whewellite (picchi a 0.59, 0.36 e 0.29 nm) nel campione P1 (0-5 cm), formatasi, molto probabilmente, durante il trattamento con H_2O_2 , a causa di una non completa ossidazione della sostanza organica (Martin, 1954).

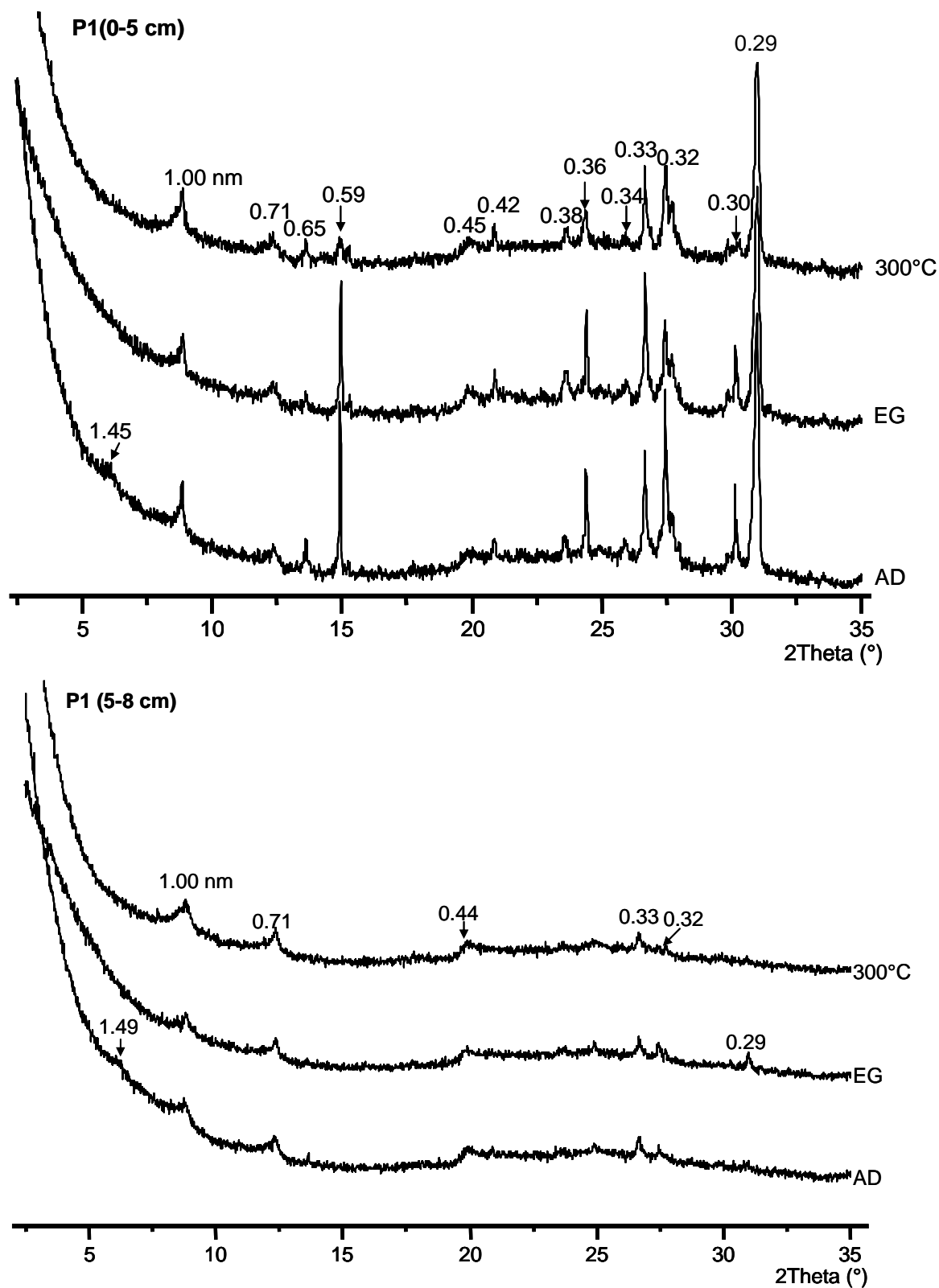


Figura 5.10.a. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 dagli orizzonti del profilo P1.

AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

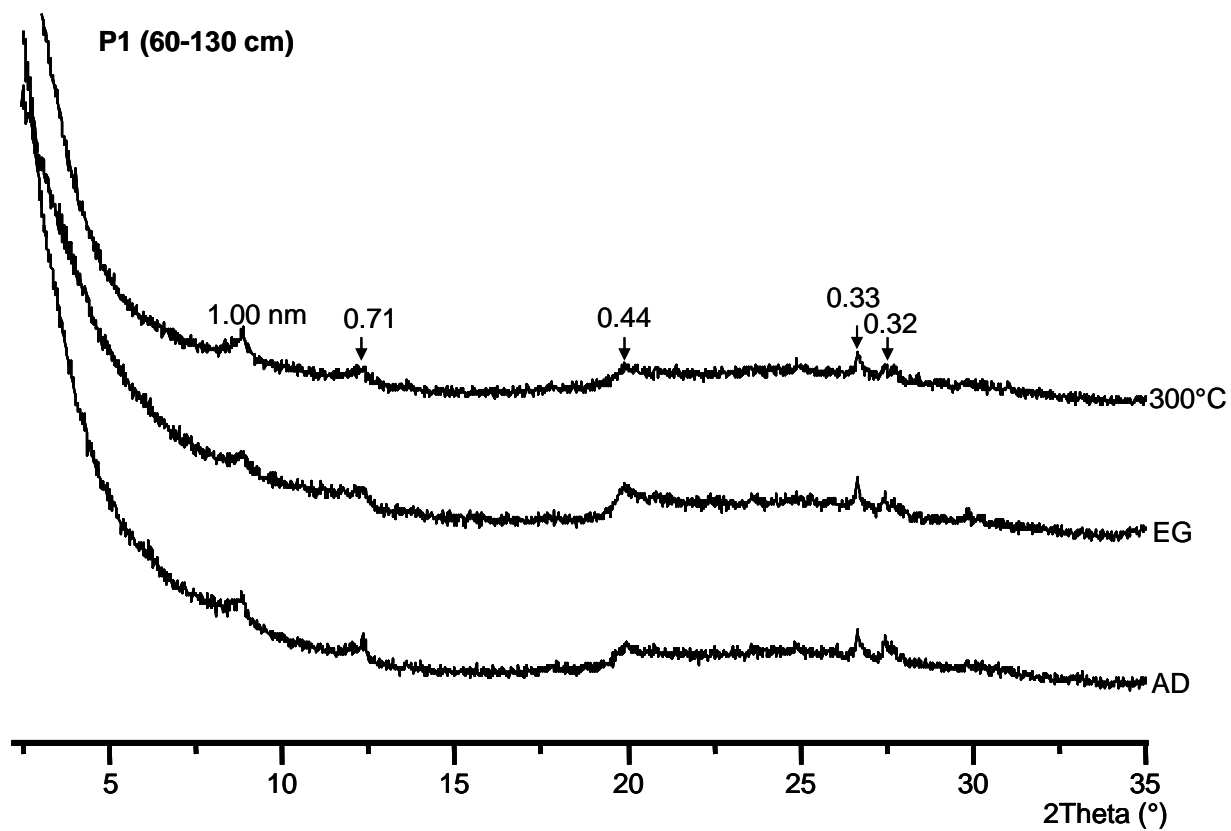
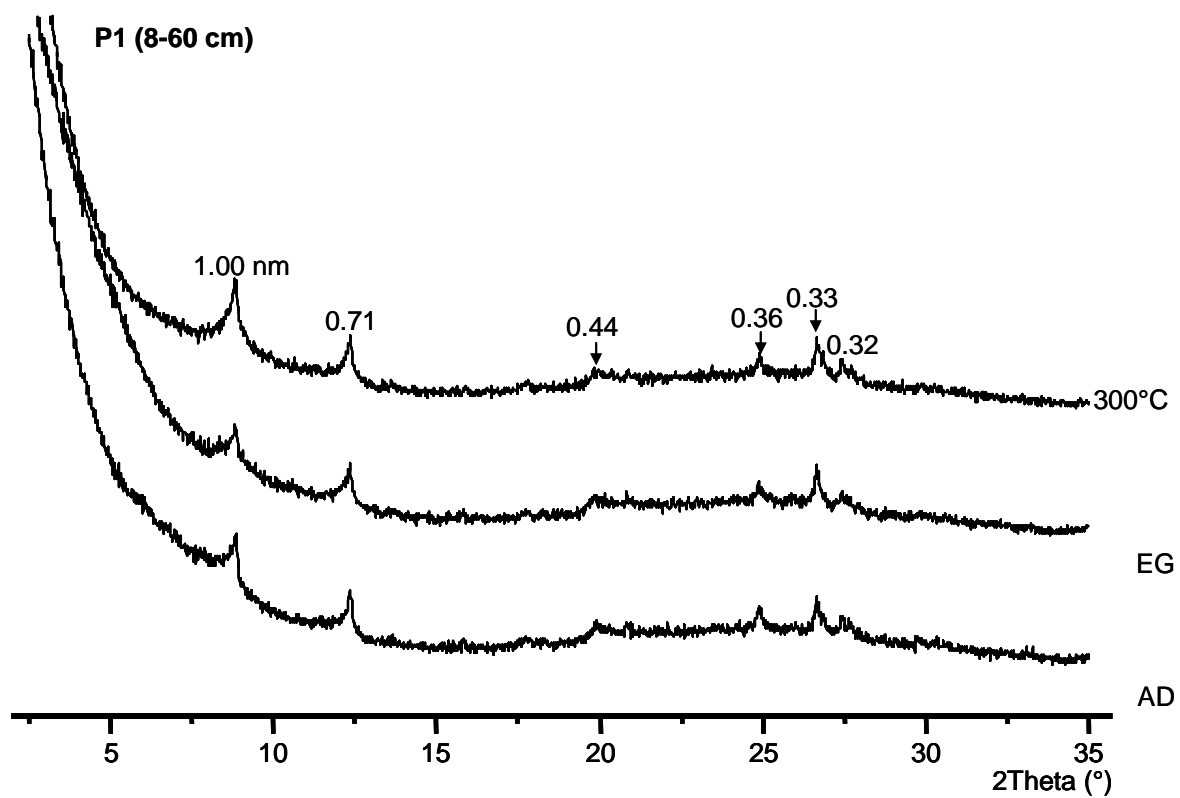


Figura 5.10.a. continua

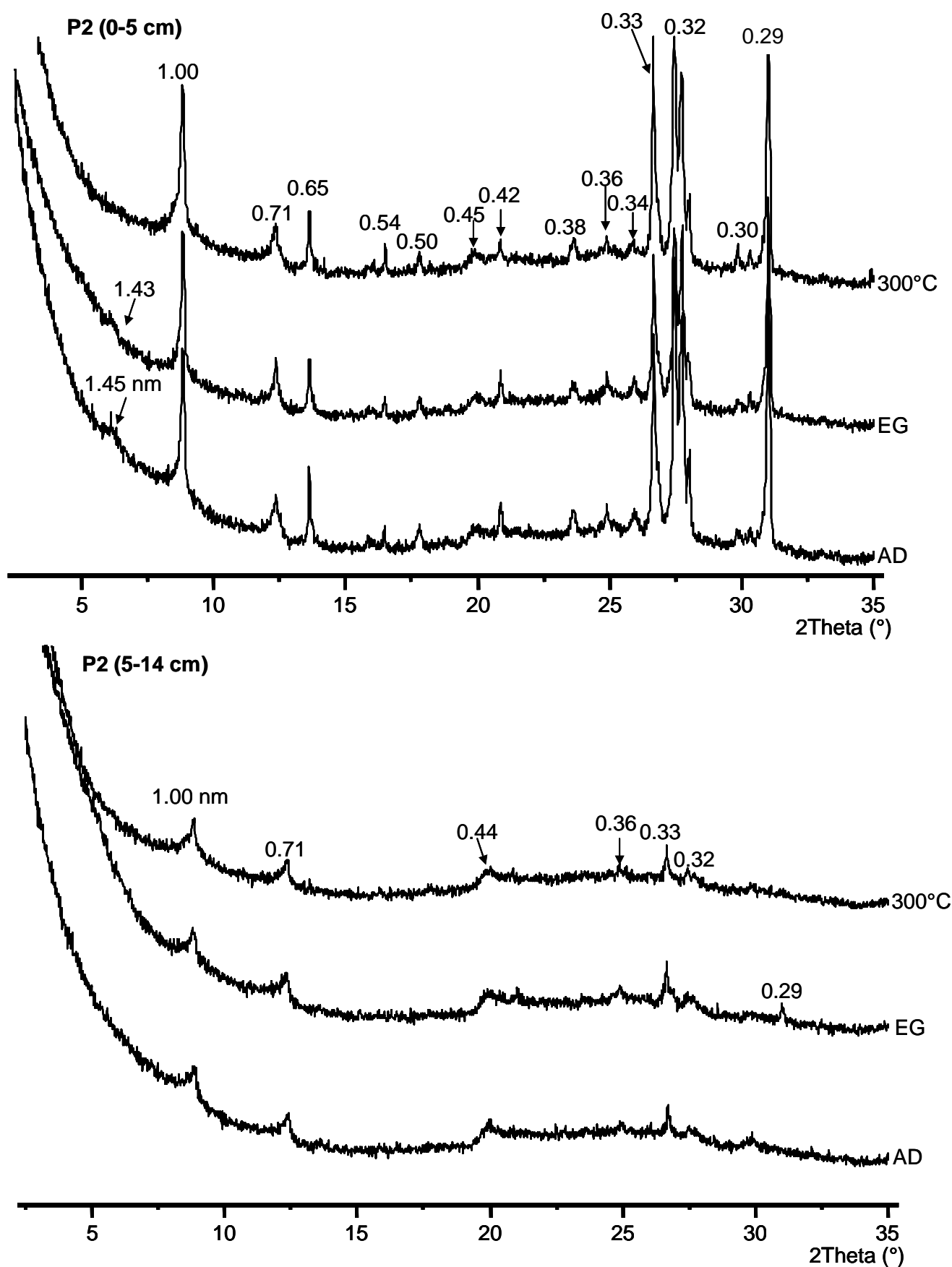


Figura 5.10.b. Diffratogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 dagli orizzonti del profilo P2.

AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

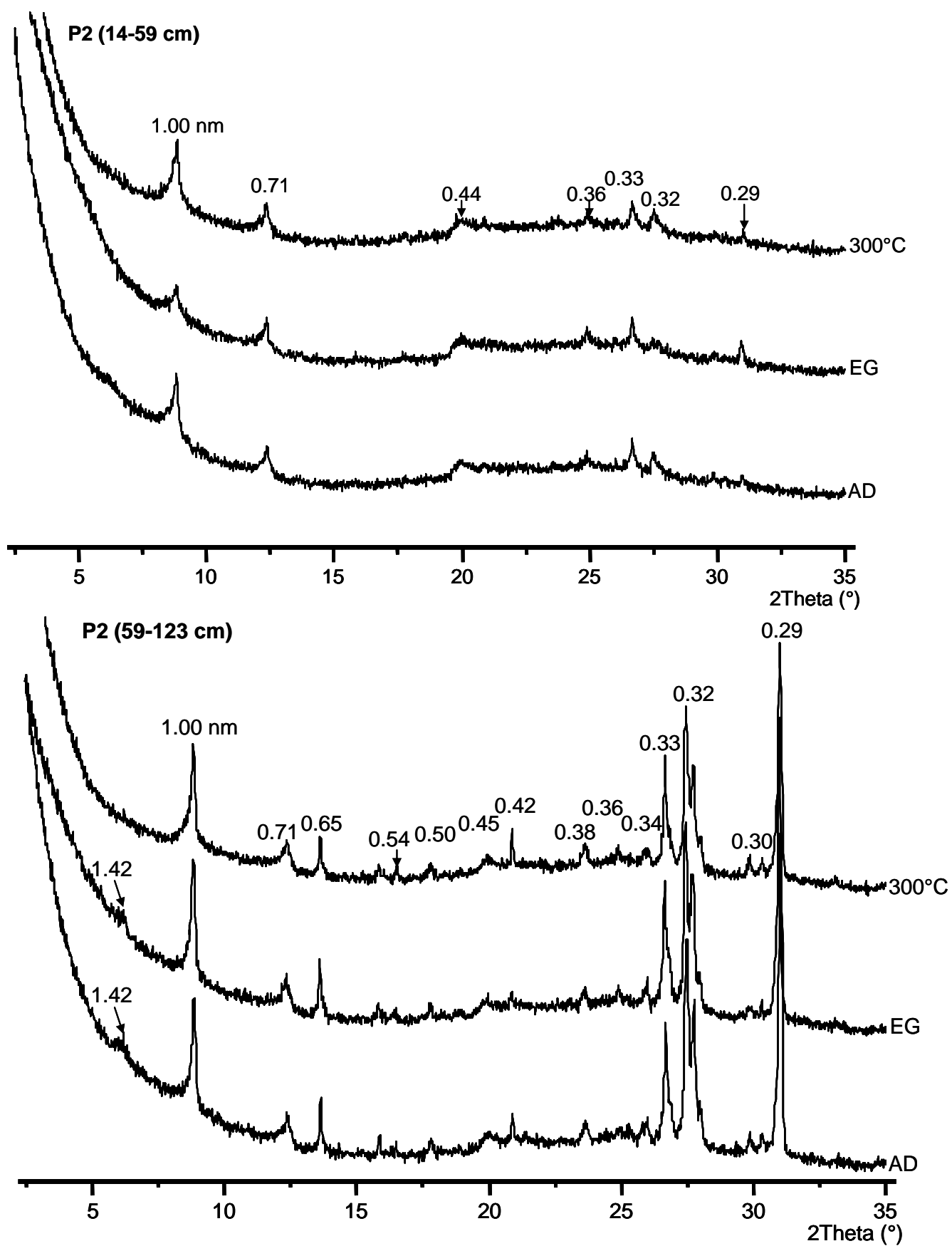


Figura 5.10.b. continua

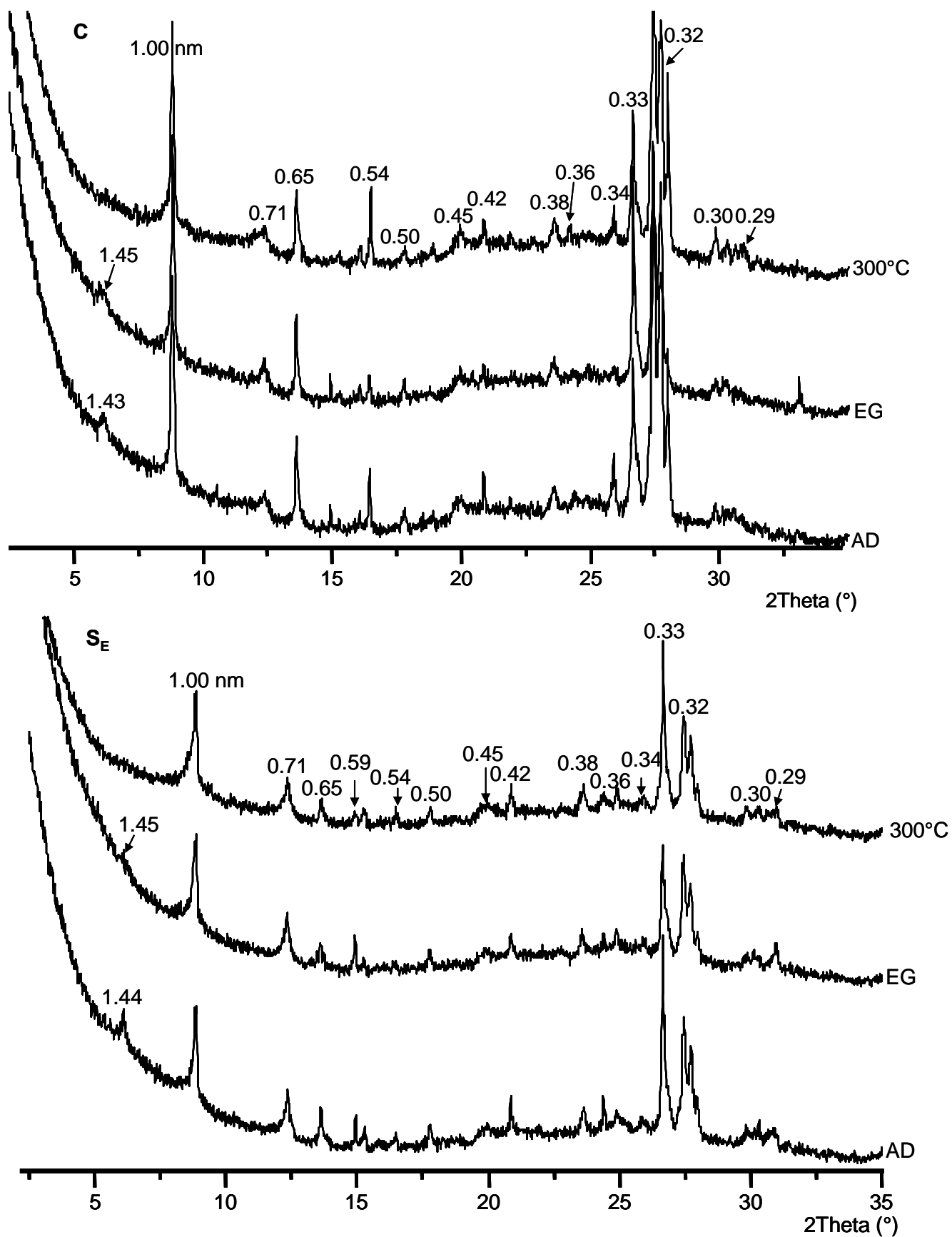


Figura 5.10.c. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 2.0\text{ }\mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 dal suolo controllo (**C**) e dal sedimento (**S_E**).

AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; $300\text{ }^\circ\text{C}$ = riscaldato a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

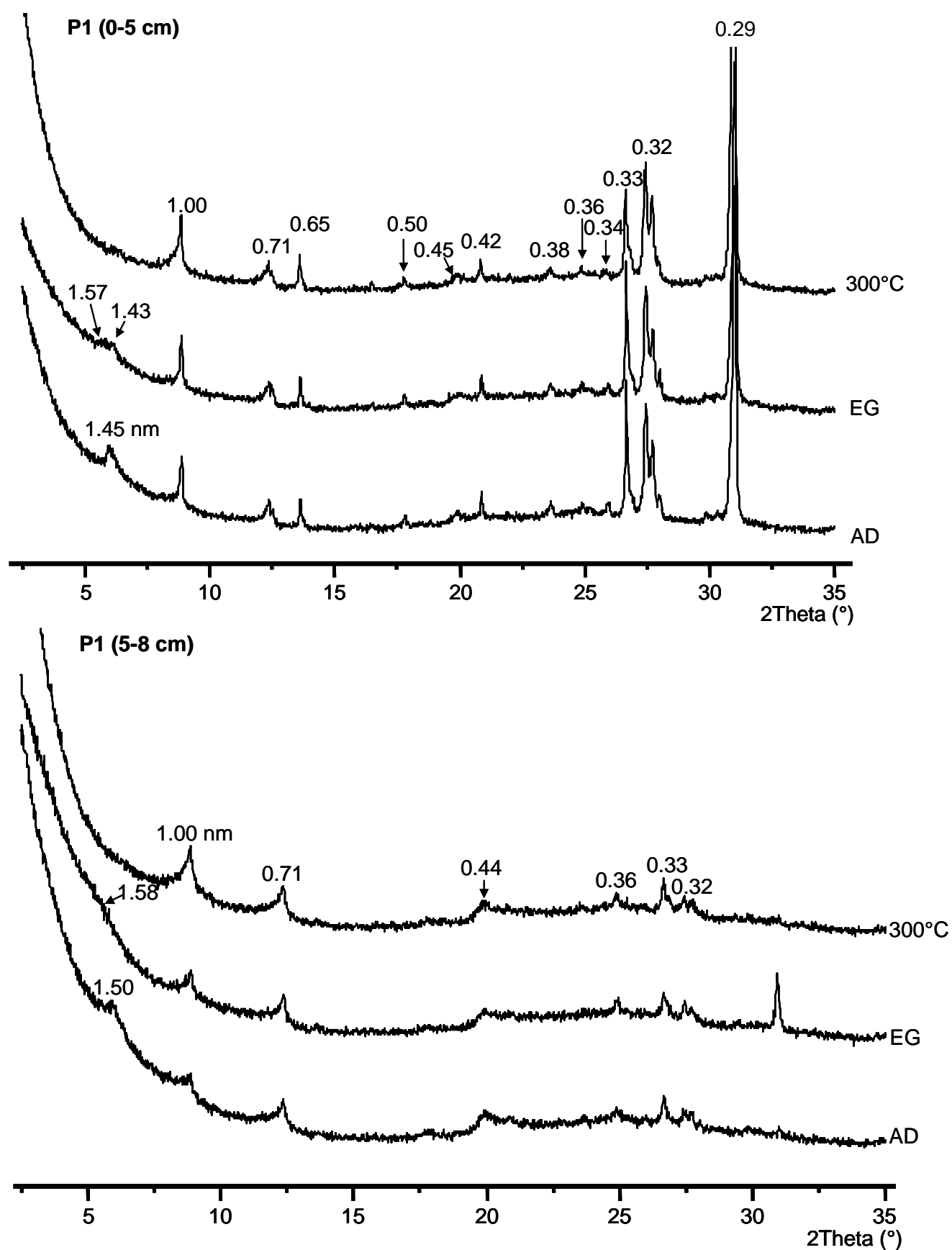


Figura 5.11.a. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$ dagli orizzonti del profilo P1. AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

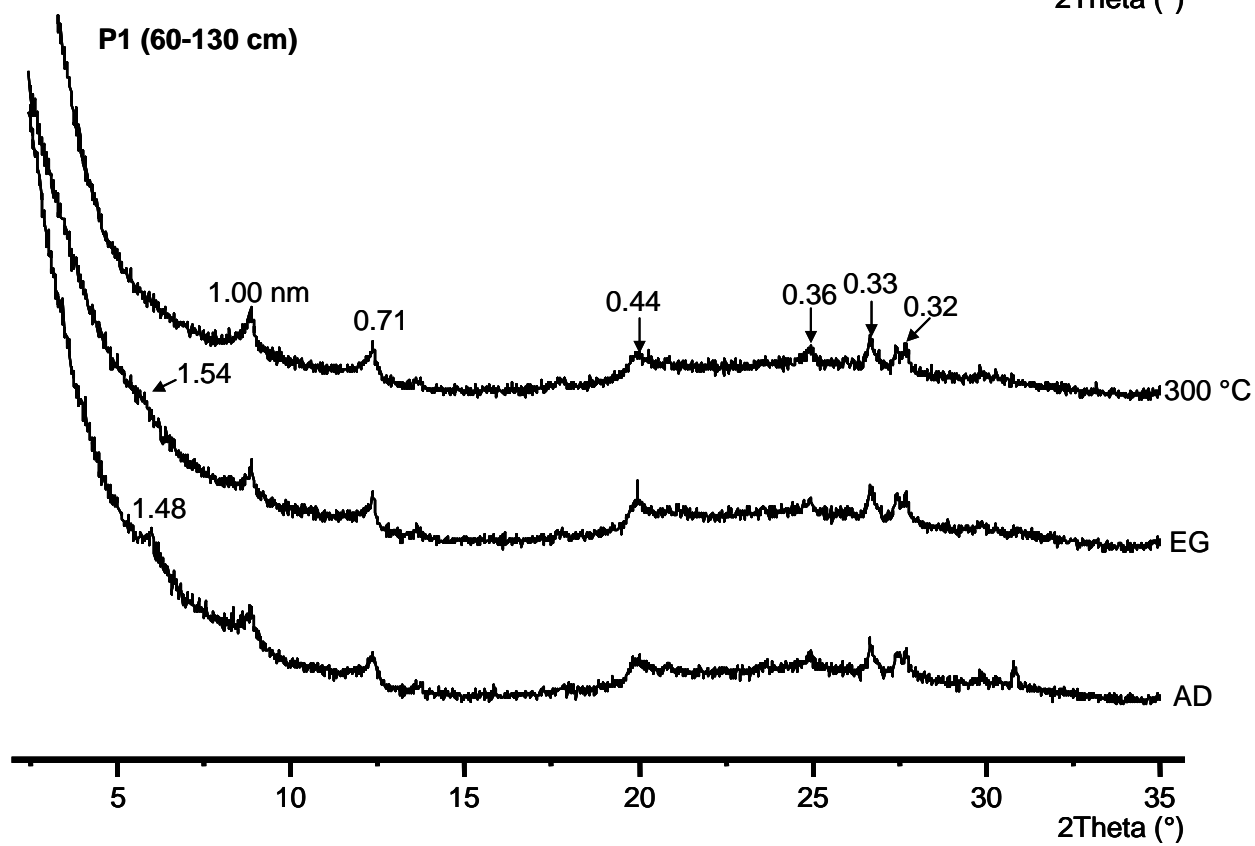
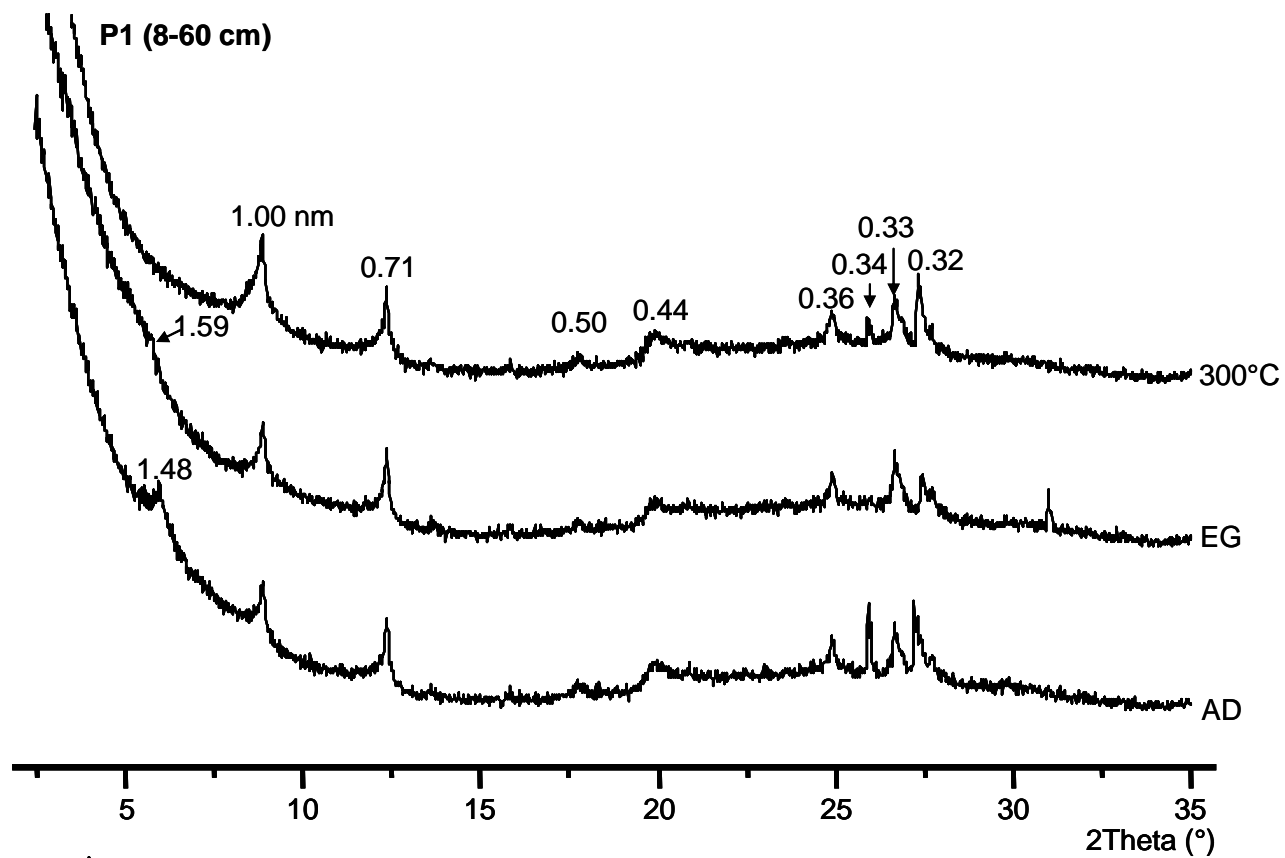


Figura 5.11.a. continua

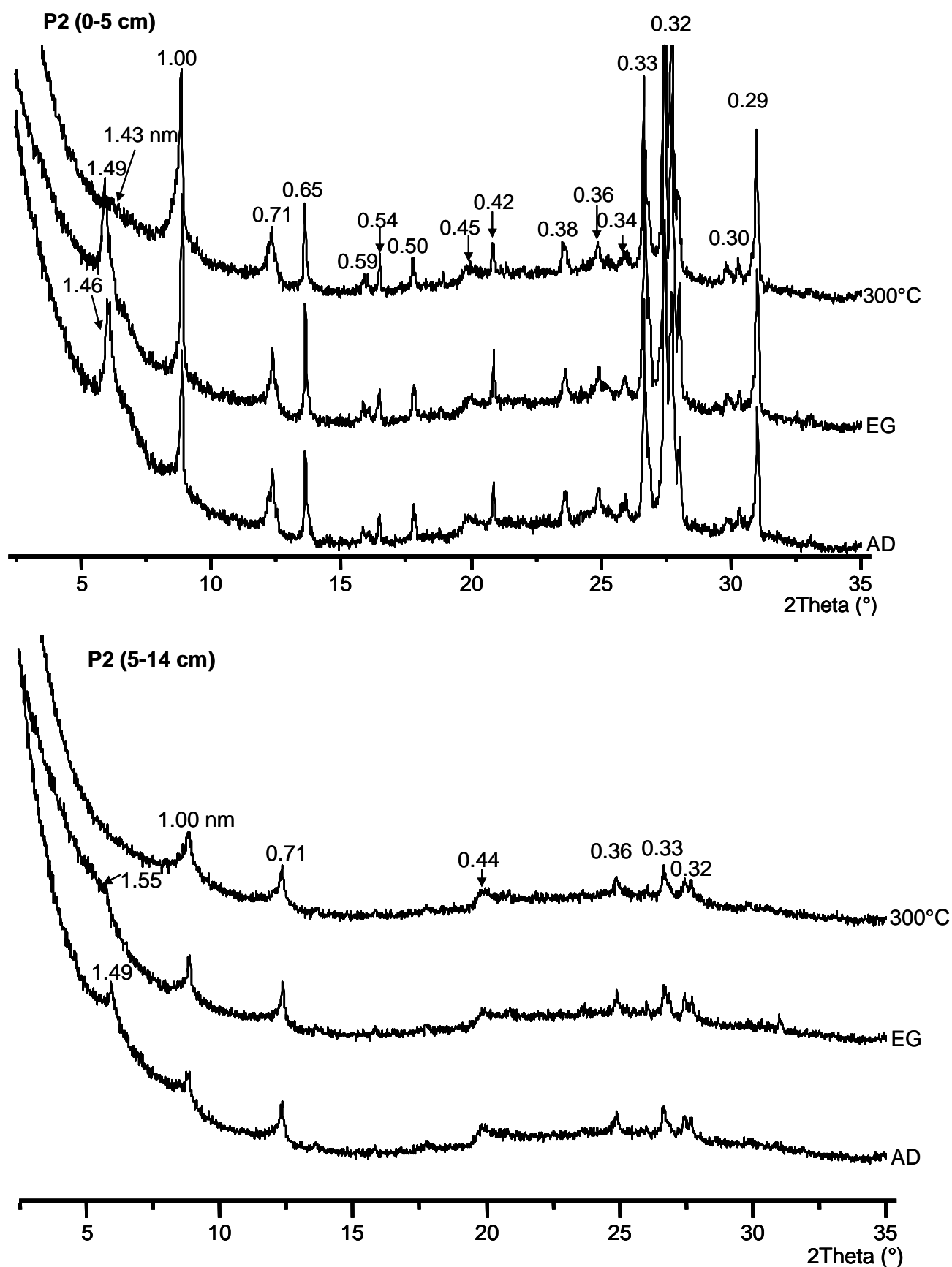


Figura 5.11.b. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$ dagli orizzonti del profilo P2. AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

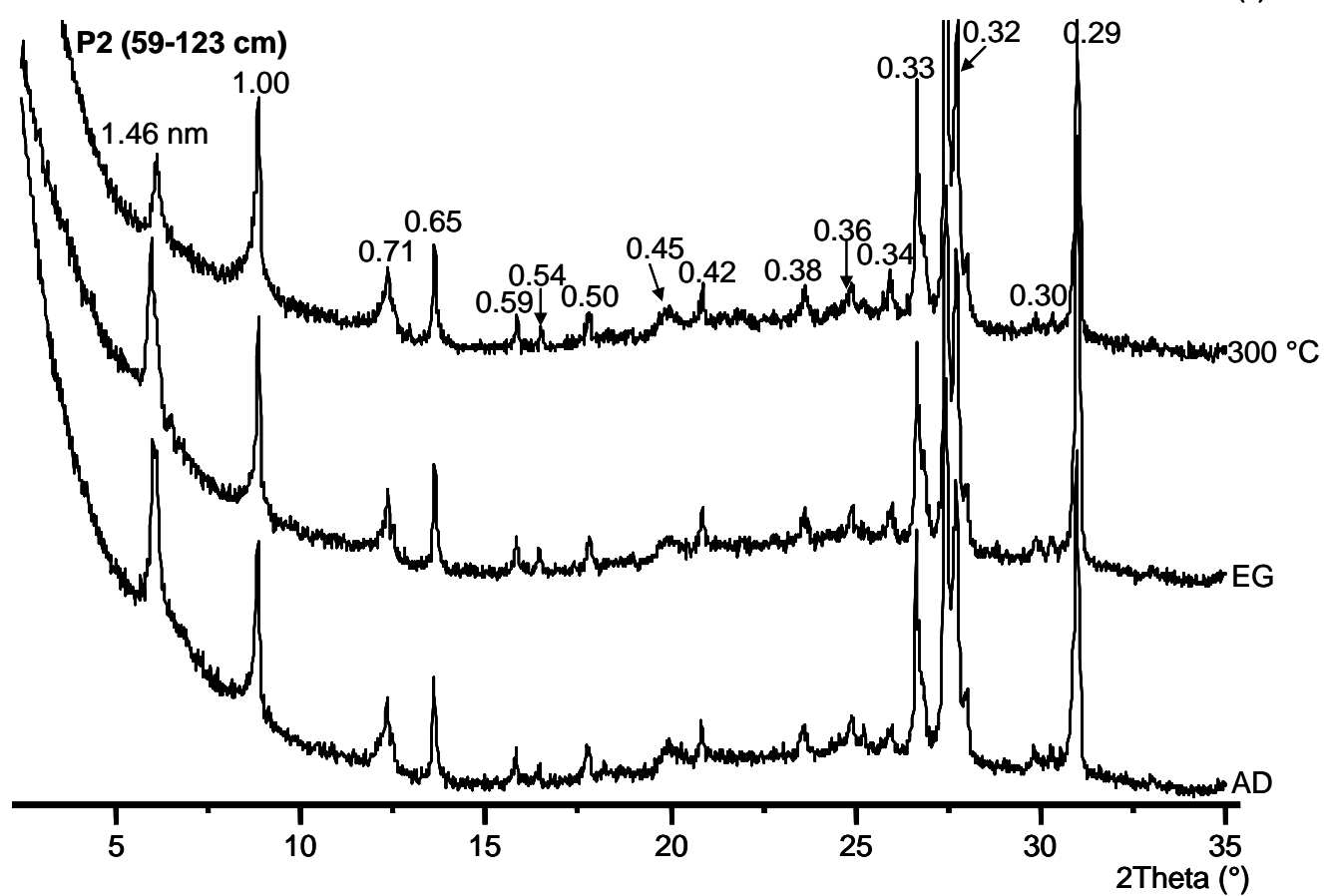
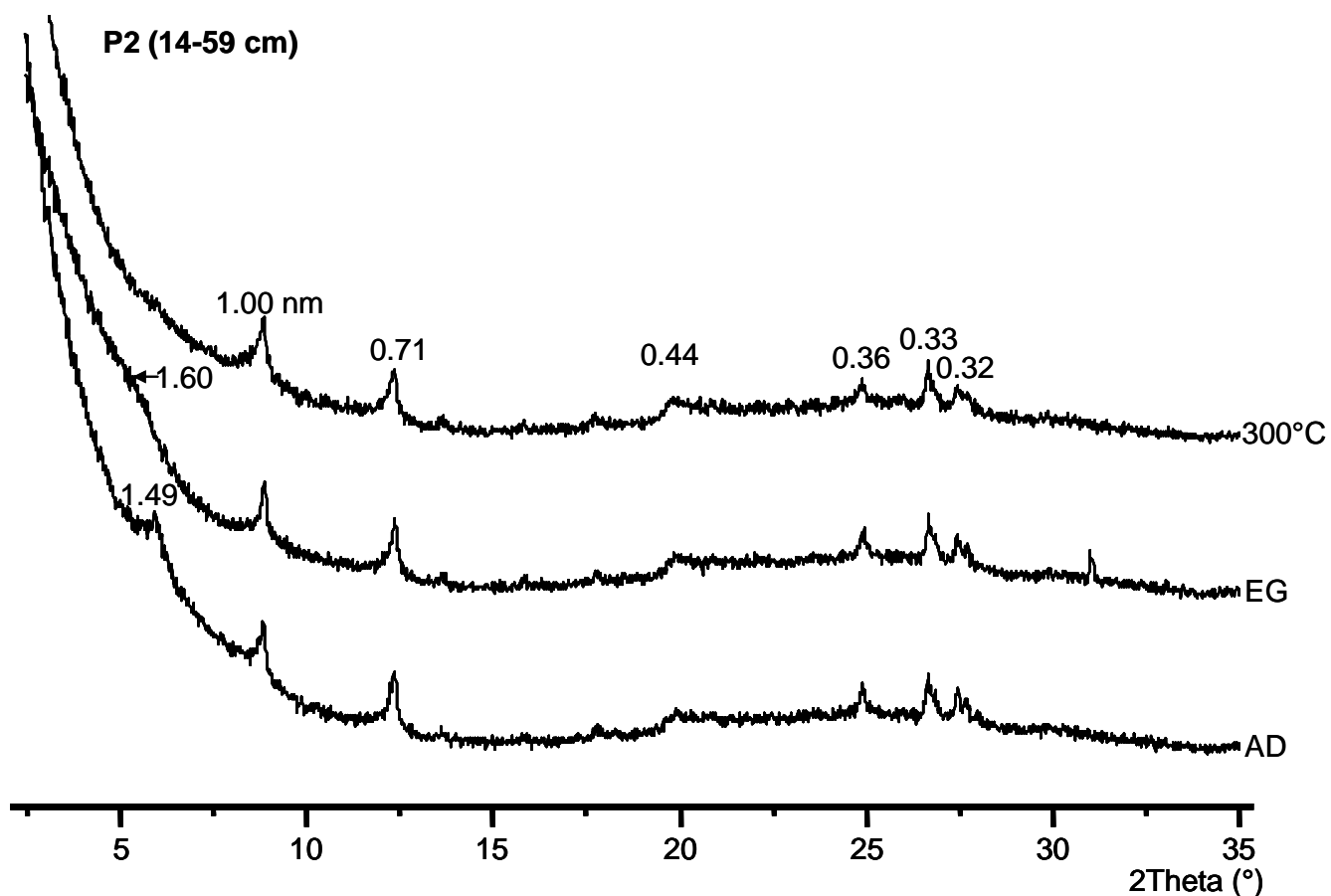


Figura 5.11.b. continua

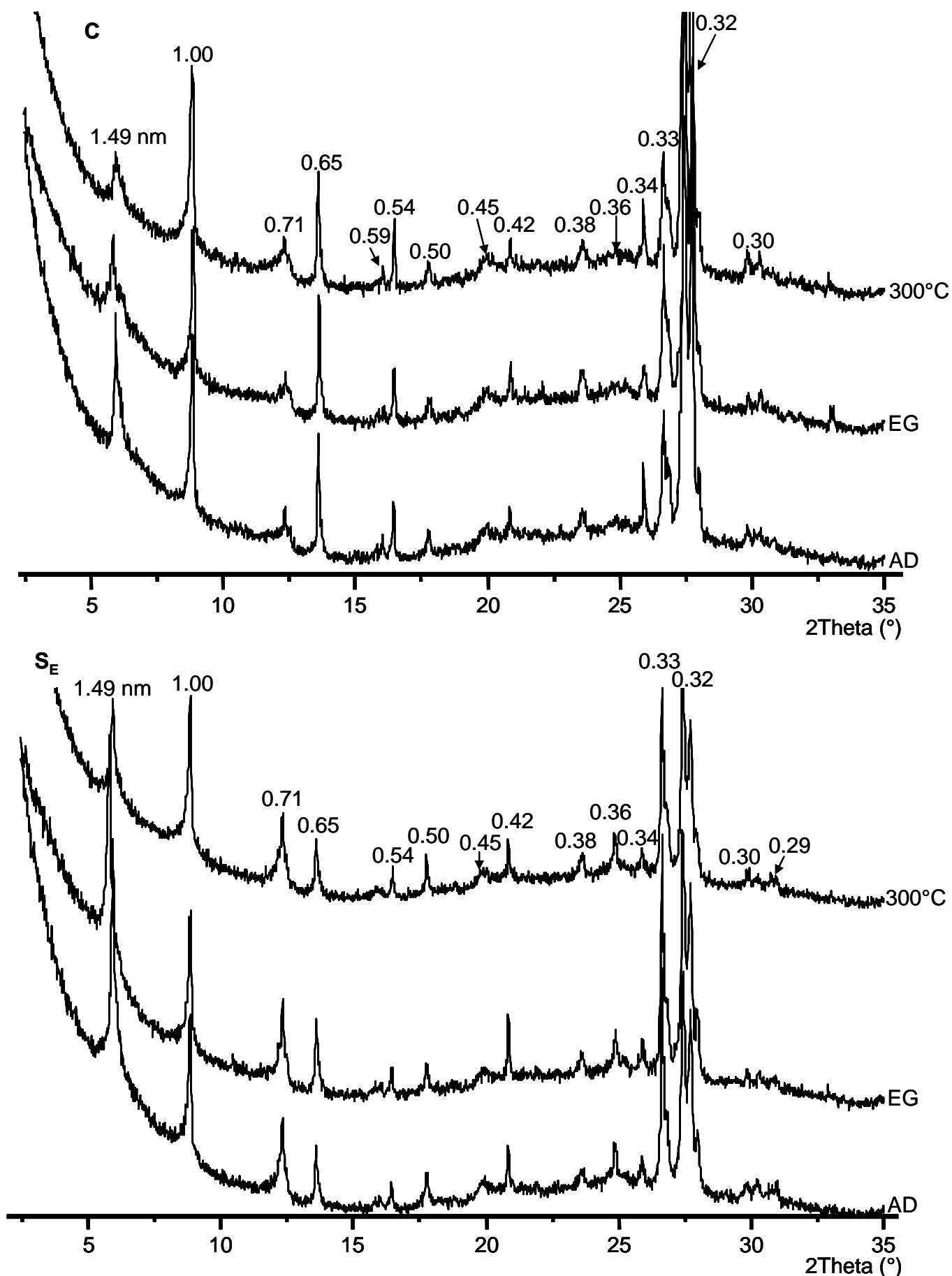


Figura 5.11.c. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 2.0 μm , Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 + DCB dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E).

AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

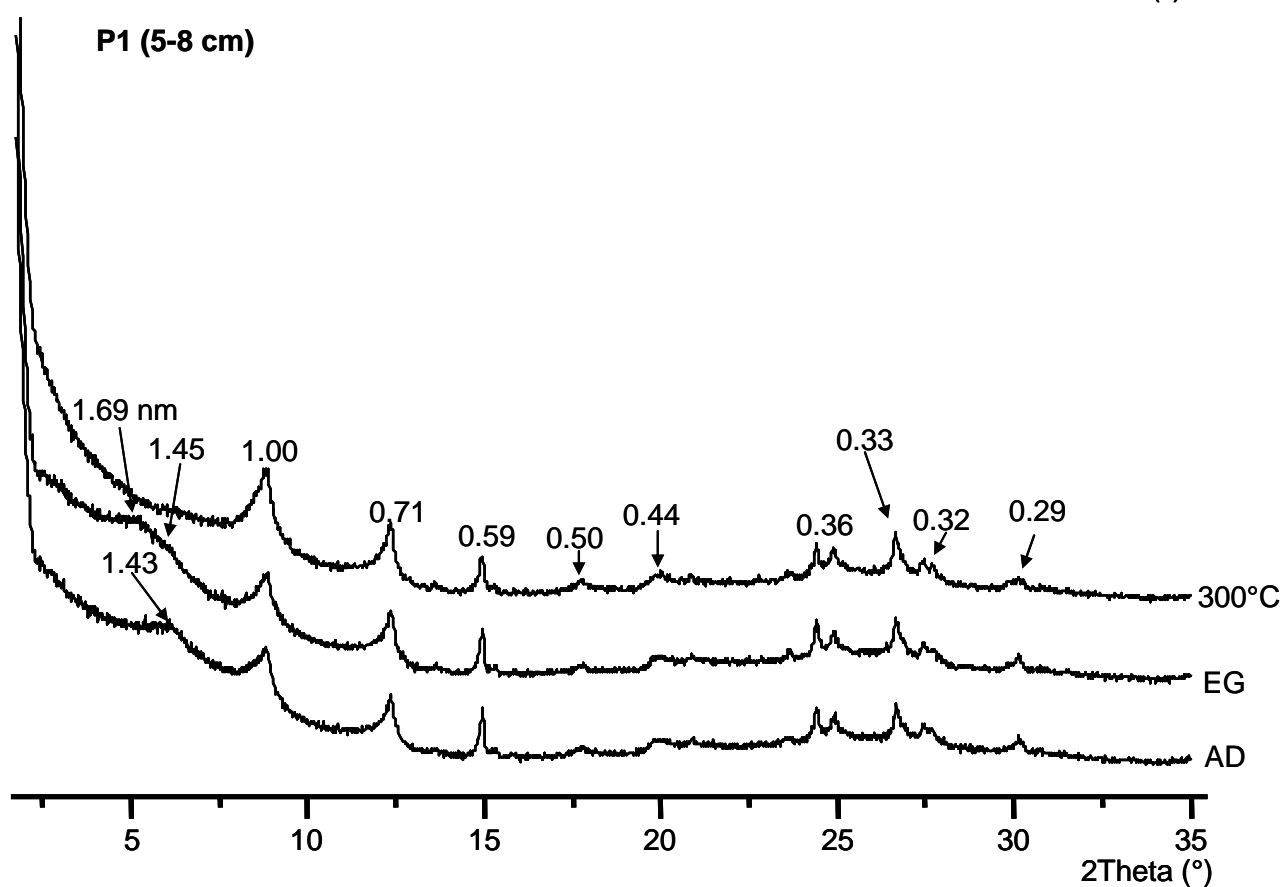
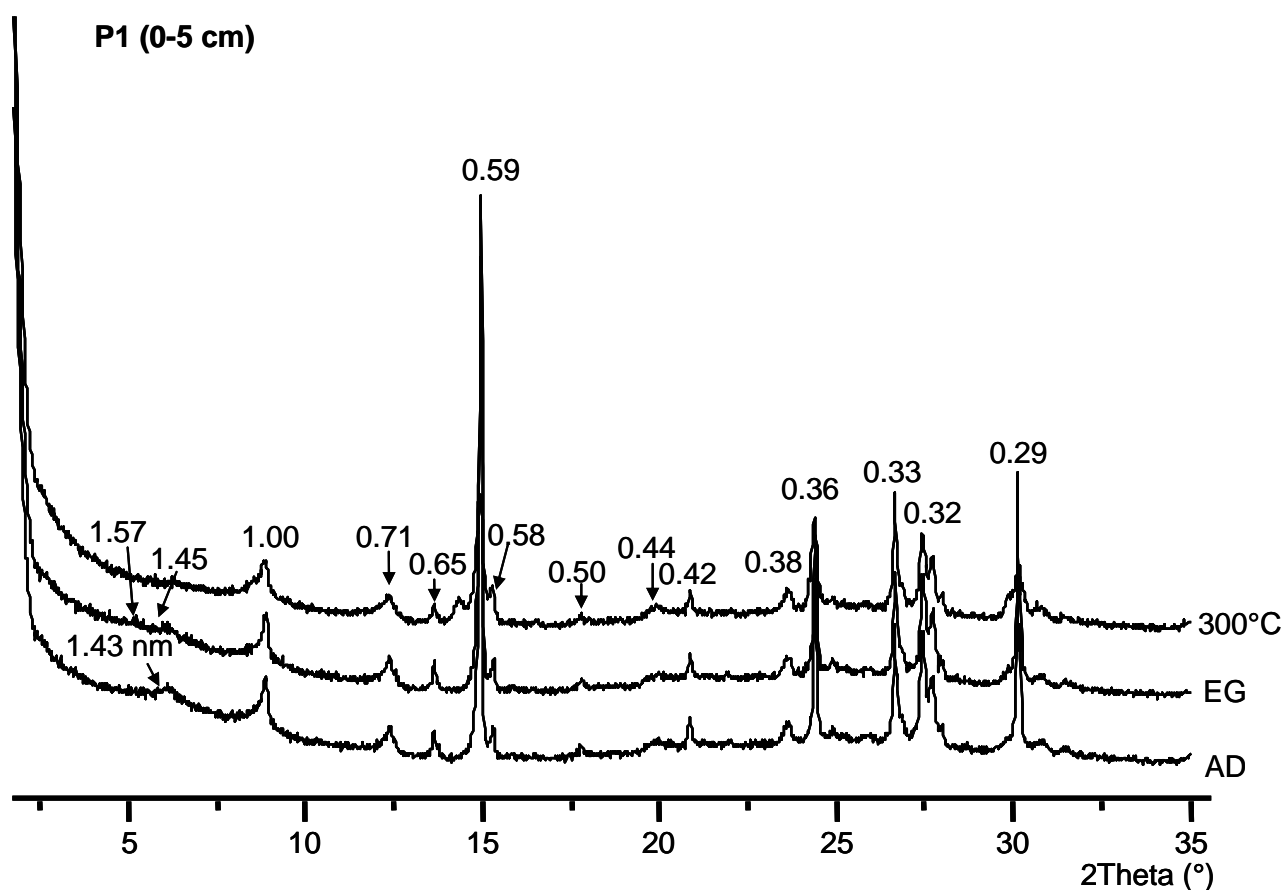


Figura 5.12.a. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 2.0 μm , Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 + OXA dagli orizzonti del profilo P1. AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

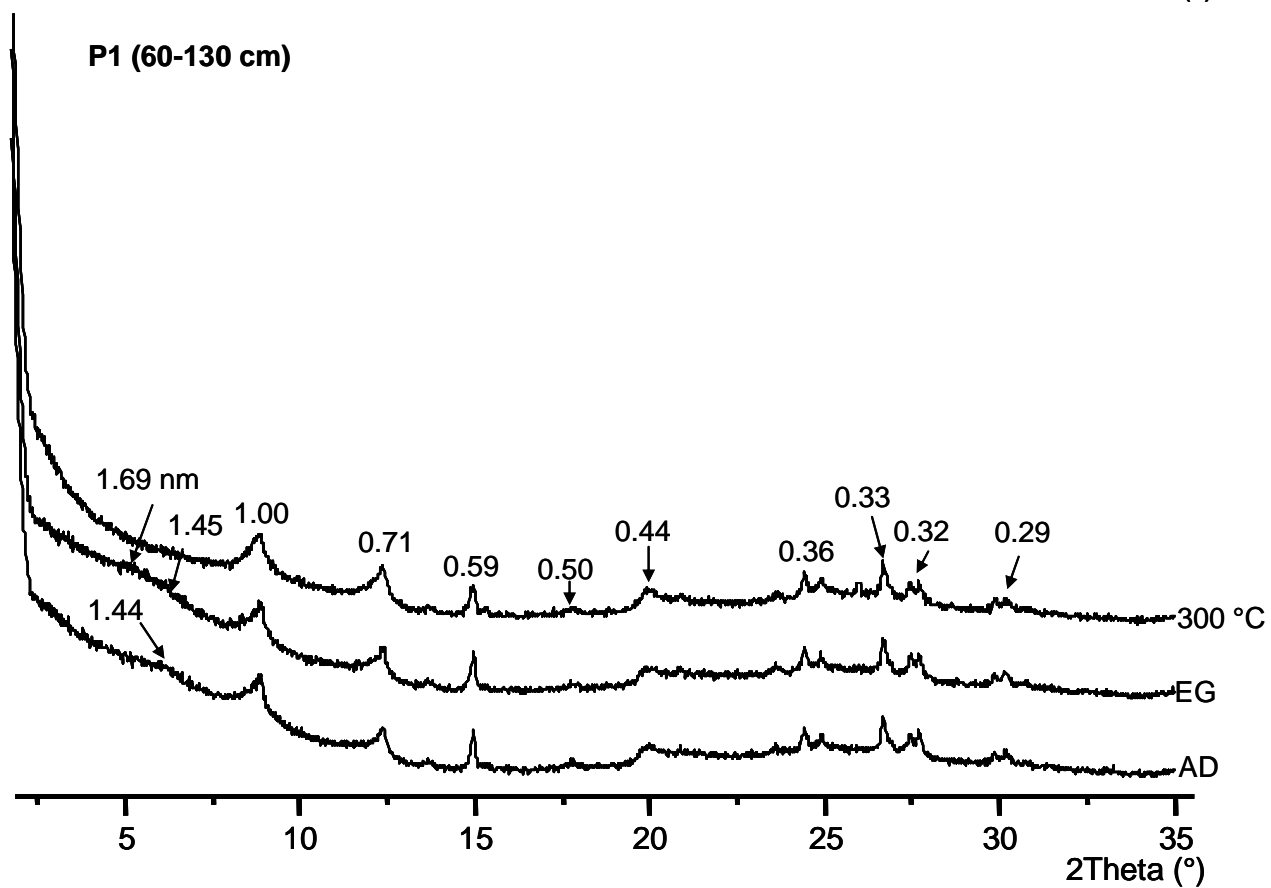
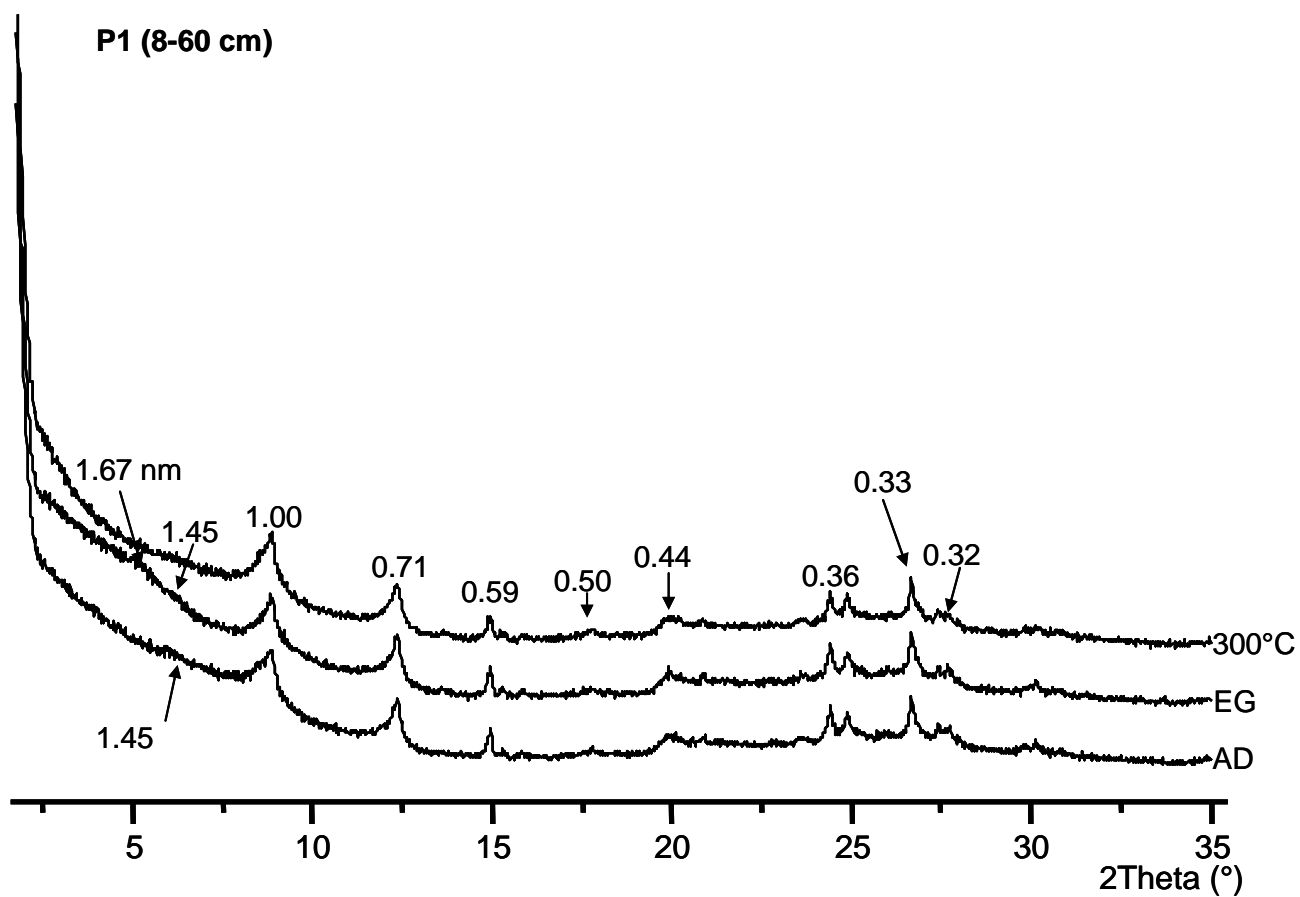


Figura 5.12.a. continua

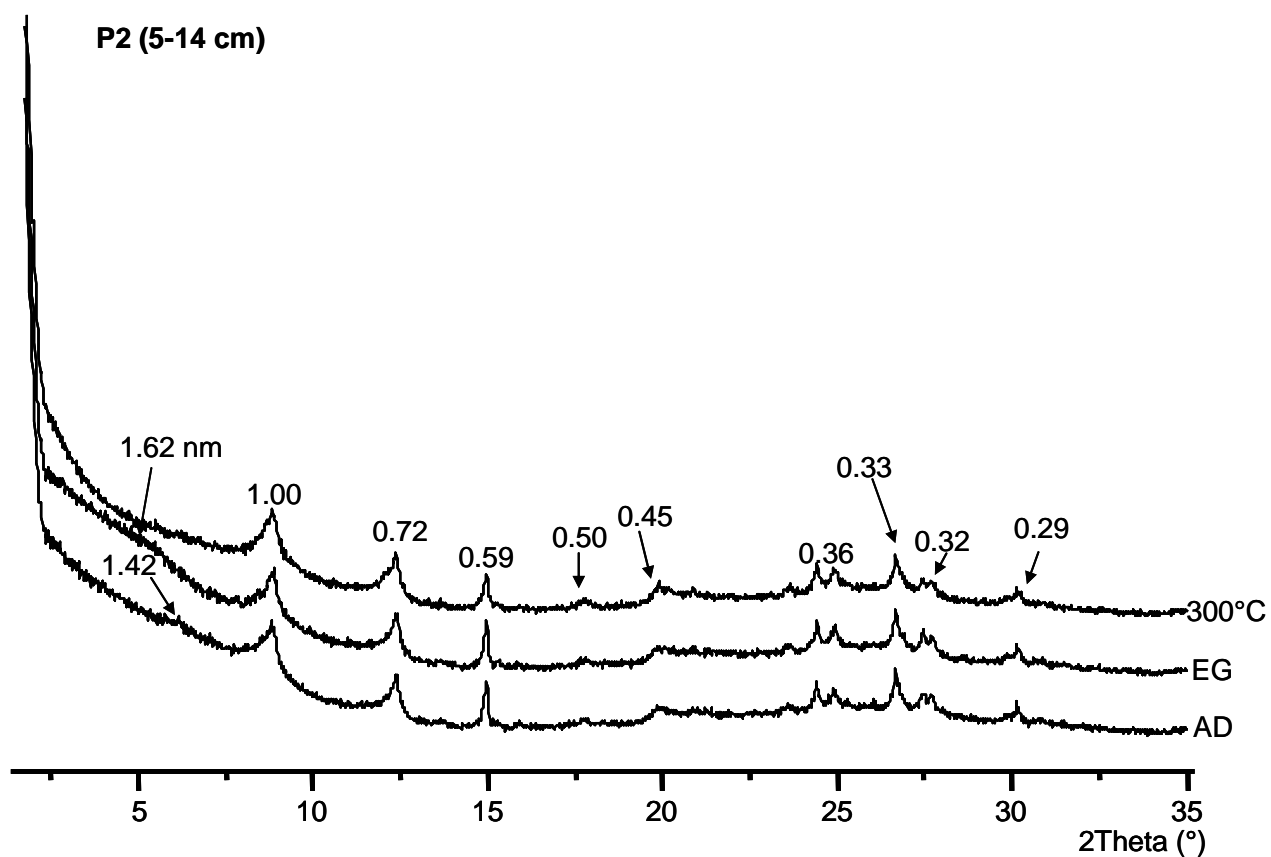
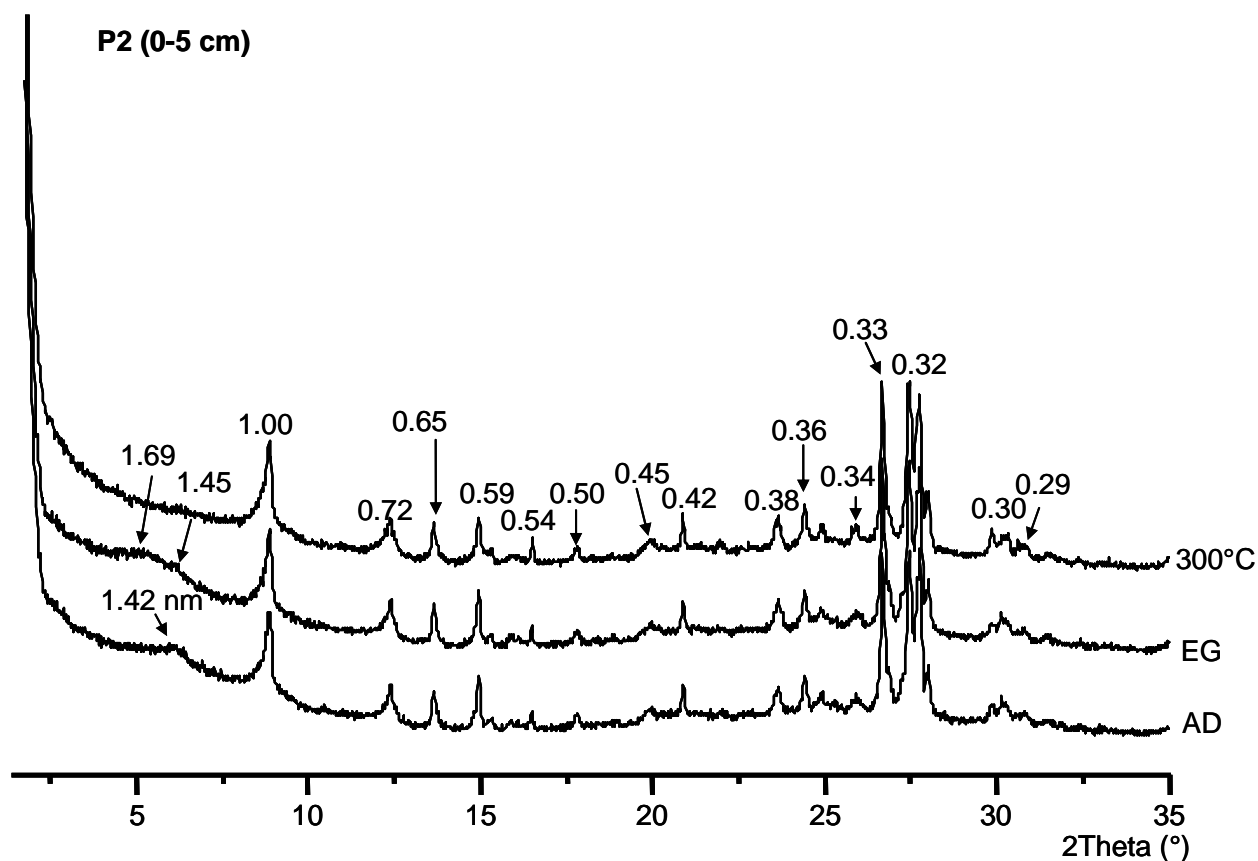


Figura 5.12.b. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 2.0 μm , Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 + OXA dagli orizzonti del profilo P2. AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

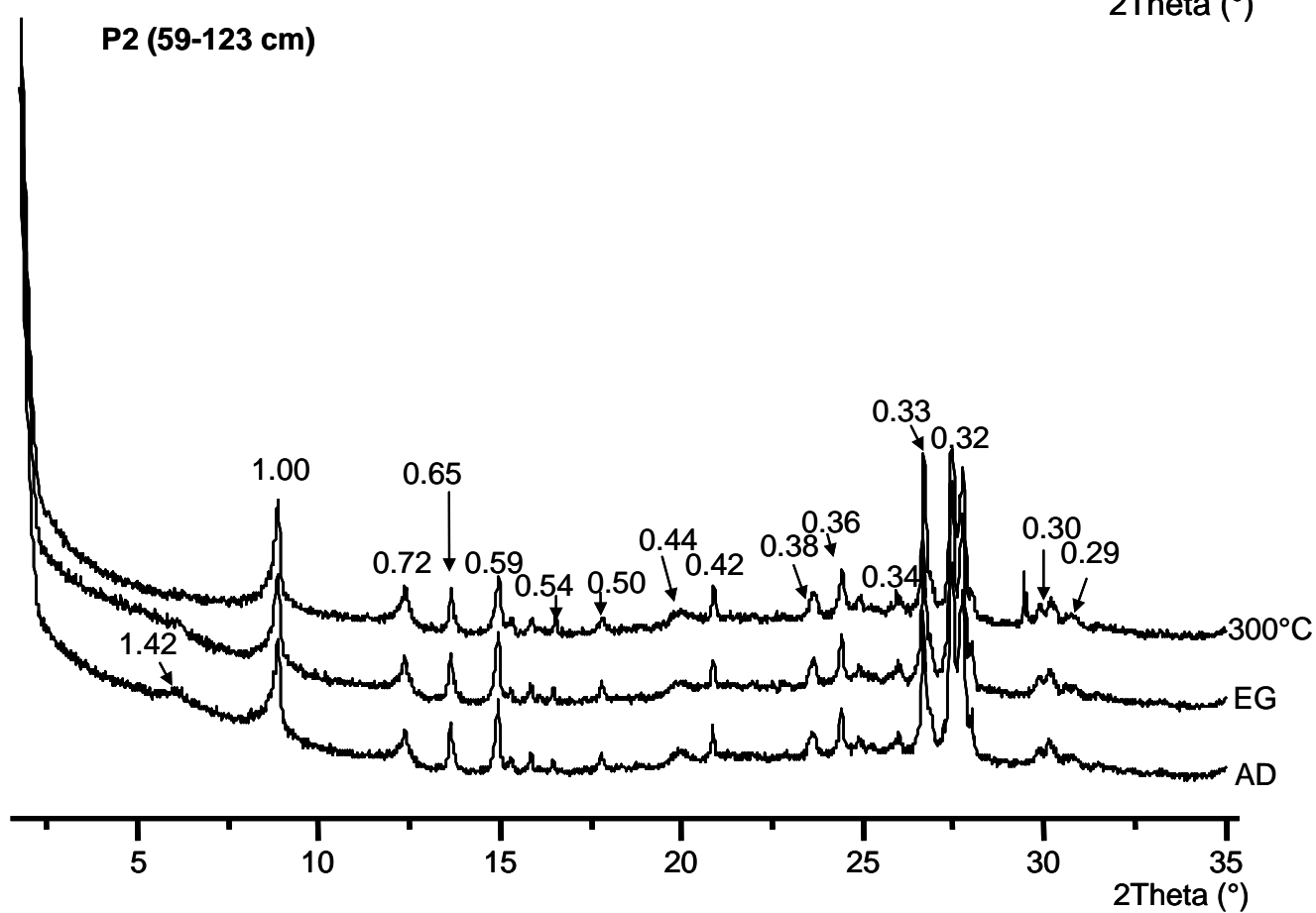
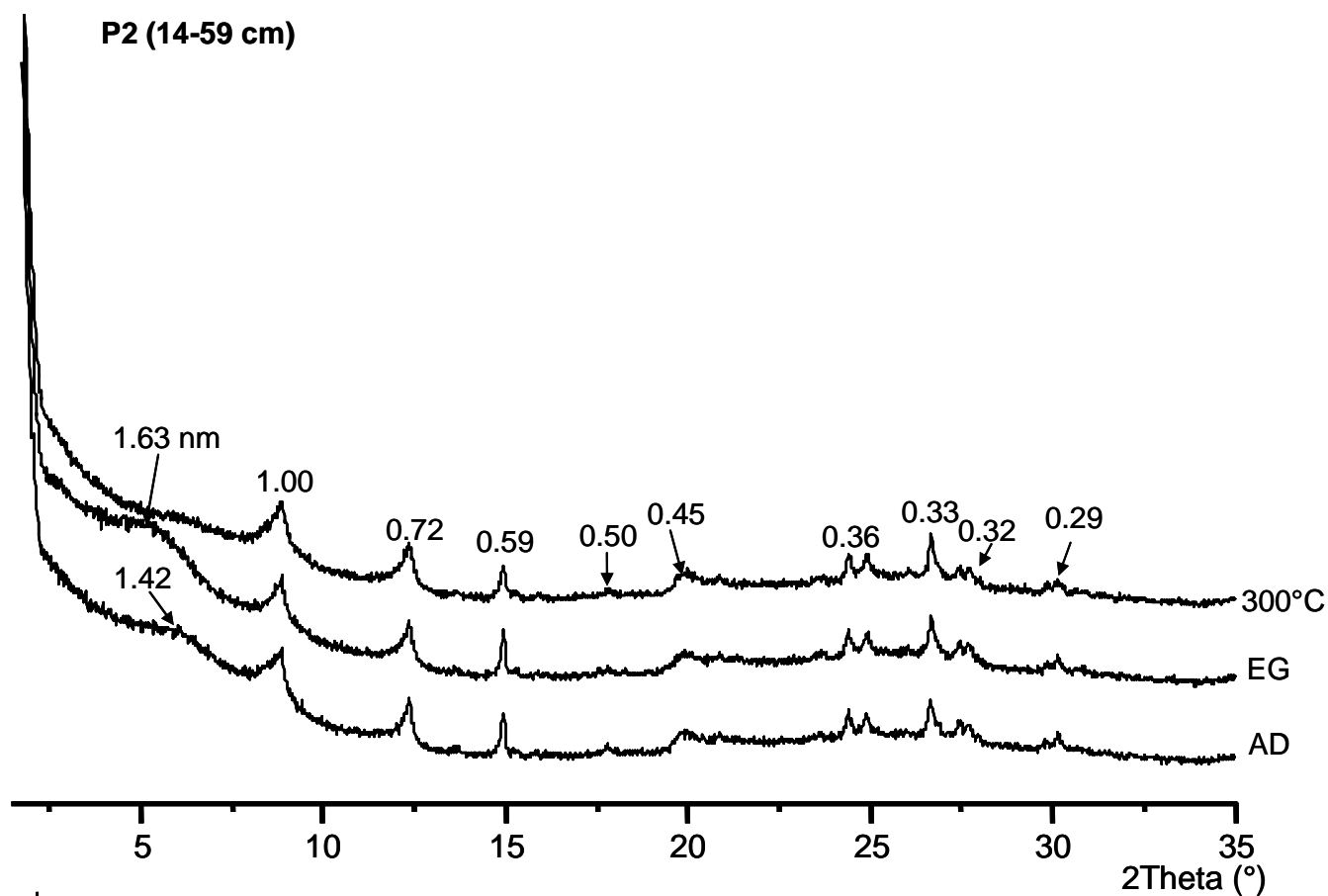


Figura 5.12.b. continua

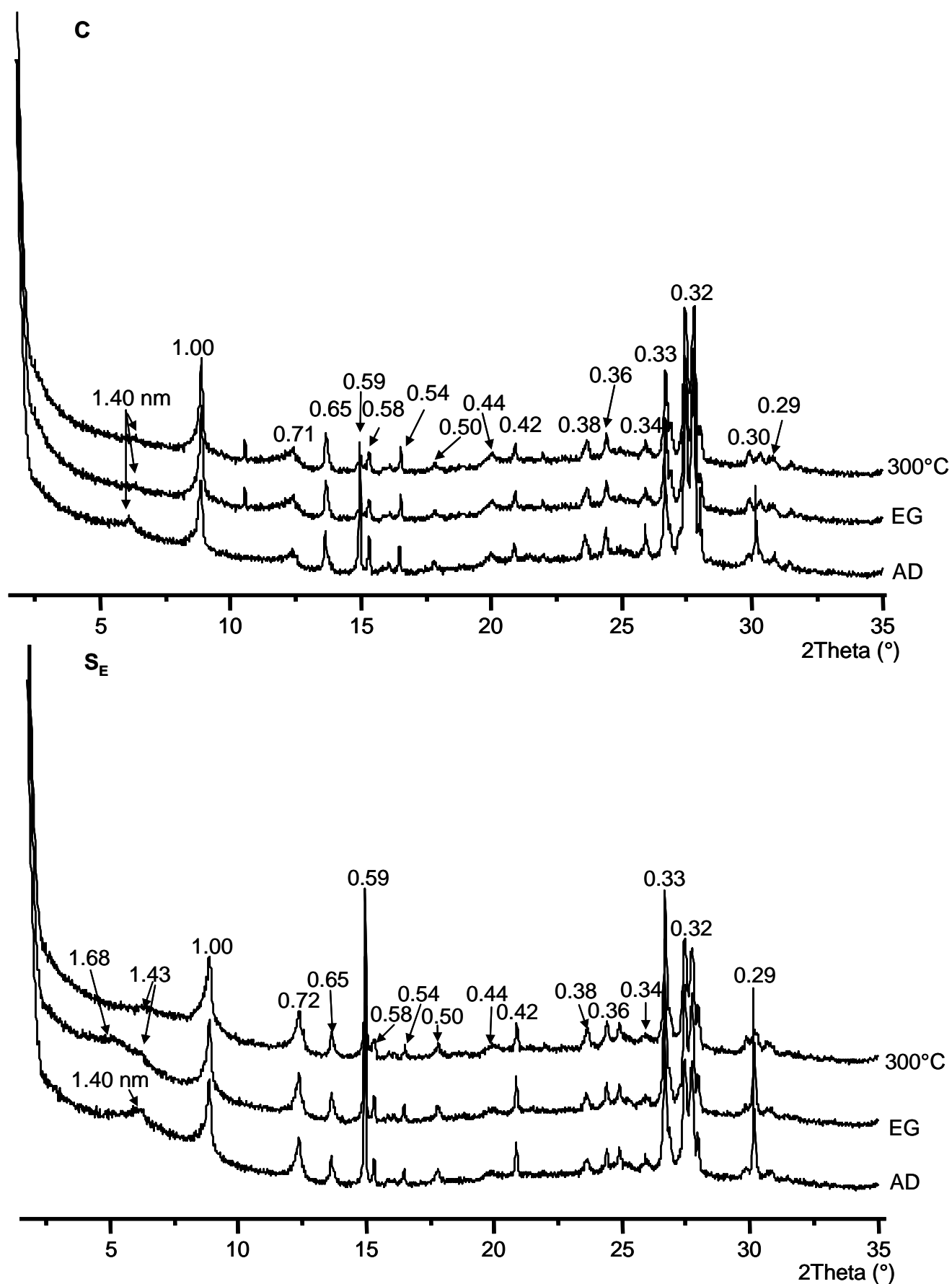


Figura 5.12.c. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$ dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E). AD = secco all'aria; EG = trattato con etilenglicole; 300 °C = riscaldato a 300 °C.

5.3.2.2.2 *Frazione granulometrica < 2.0 μm (NT; H_2O_2 + NH_4Ac)*

Tenuto conto che il trattamento con H_2O_2 potrebbe comportare una parziale degradazione di minerali argillosi (Douglas e Fiessinger, 1971), l'analisi diffrattometrica ai raggi X della frazione granulometrica < 2.0 μm è stata condotta in parallelo sia su campioni non trattati, sia su campioni trattati con H_2O_2 (per la rimozione della sostanza organica) e successivamente trattati con ammonio acetato (per l'allontanamento degli elementi liberati in seguito alla distruzione della sostanza organica). Gli spettri delle due serie di analisi sono stati messi a confronto nelle figure 5.13.a,b,c. La rimozione della sostanza organica induce un notevole miglioramento della qualità dei diffrattogrammi di tutti i campioni, con maggiore intensità e migliore visibilità dei picchi dei minerali, molti dei quali non risultano visibili nei campioni non trattati, probabilmente a causa di uno scarso orientamento preferenziale delle particelle minerali, unite tra loro in aggregati dall'azione cementante della sostanza organica (Bonifacio e Falsone, 2005). In seguito ai trattamenti effettuati, si osserva la scomparsa del picco dei carbonati a 0.29 nm.

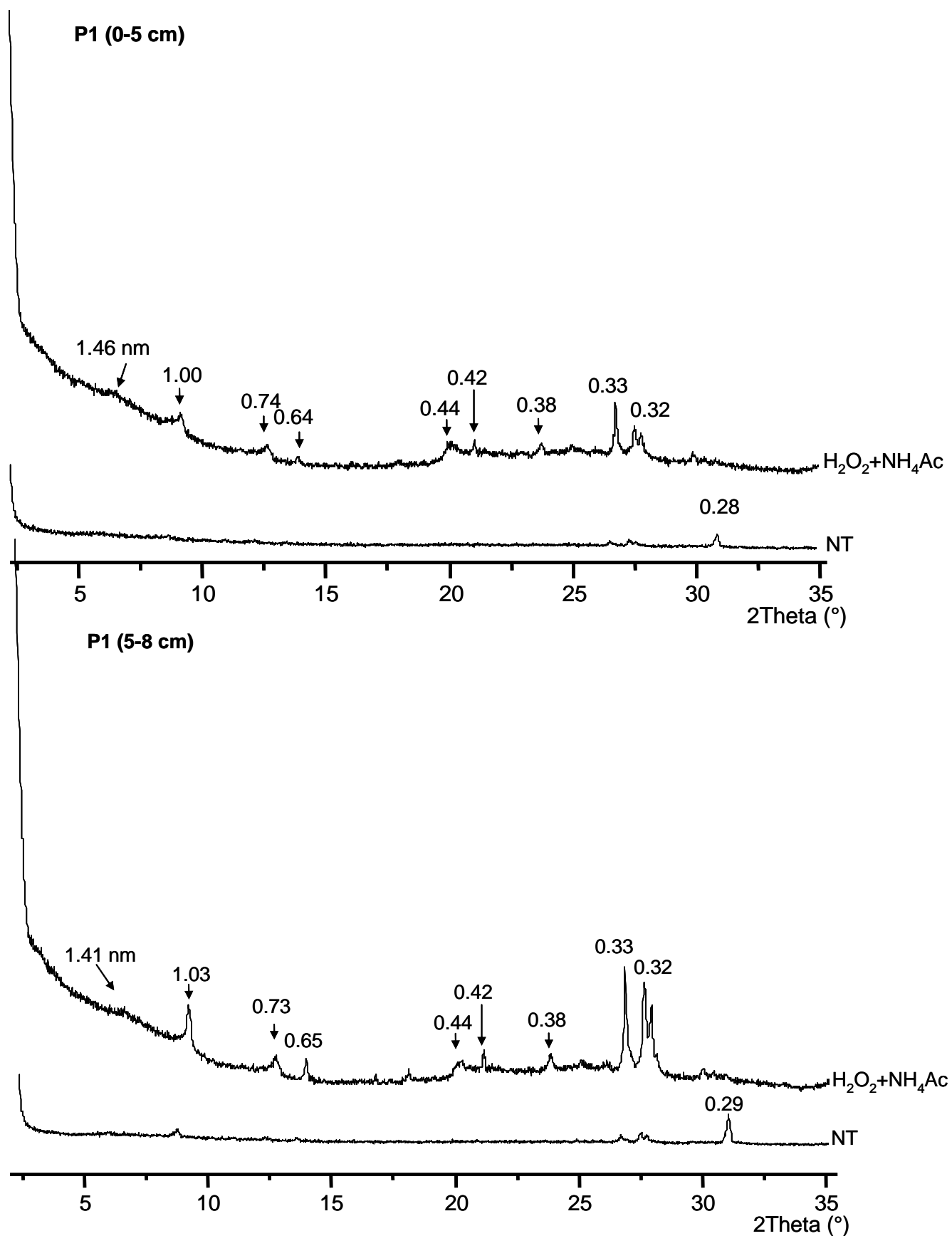


Figura 5.13.a. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 2.0 μm , Ca-saturata, separata dagli orizzonti del profilo P1.

NT = campione non trattato; H₂O₂+NH₄Ac = campione trattato con H₂O₂ + ammonio acetato.

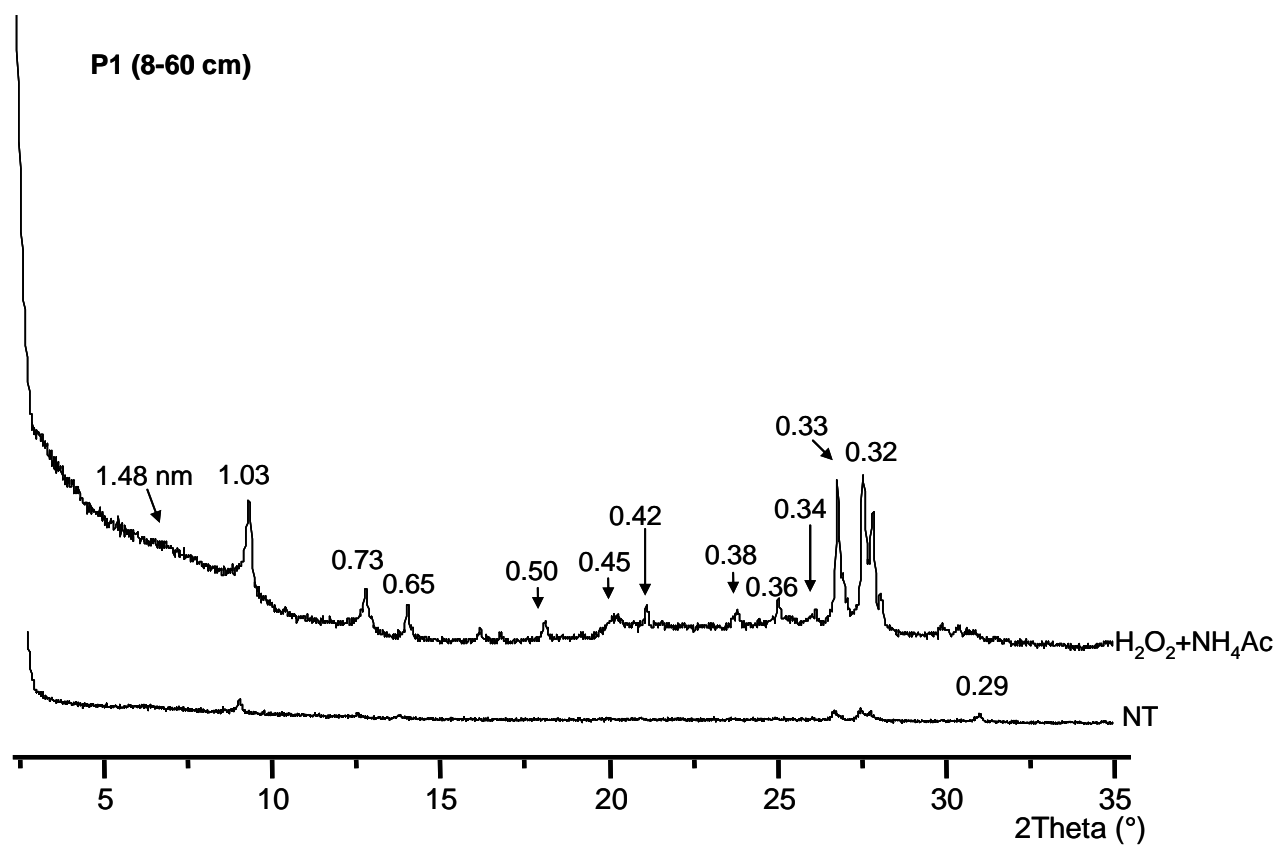


Figura 5.13.a. continua

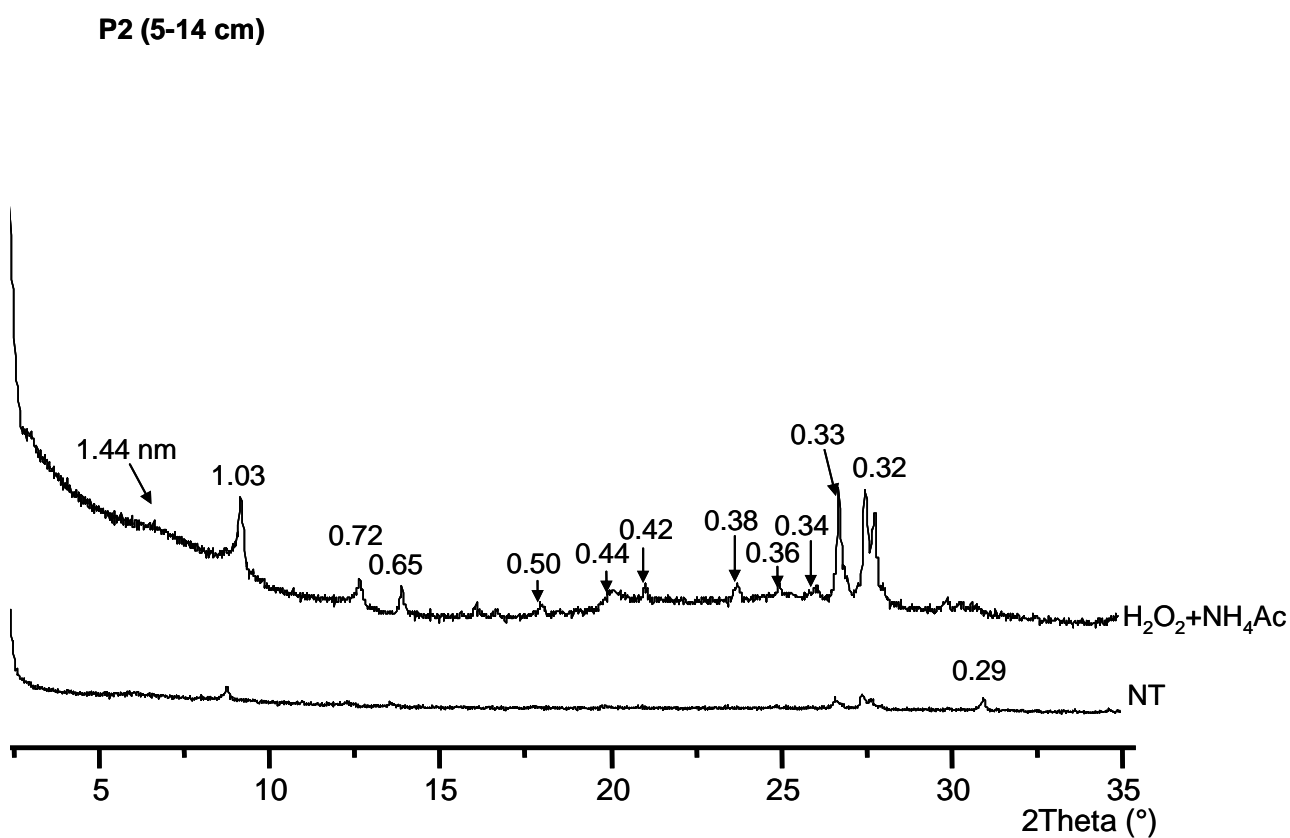
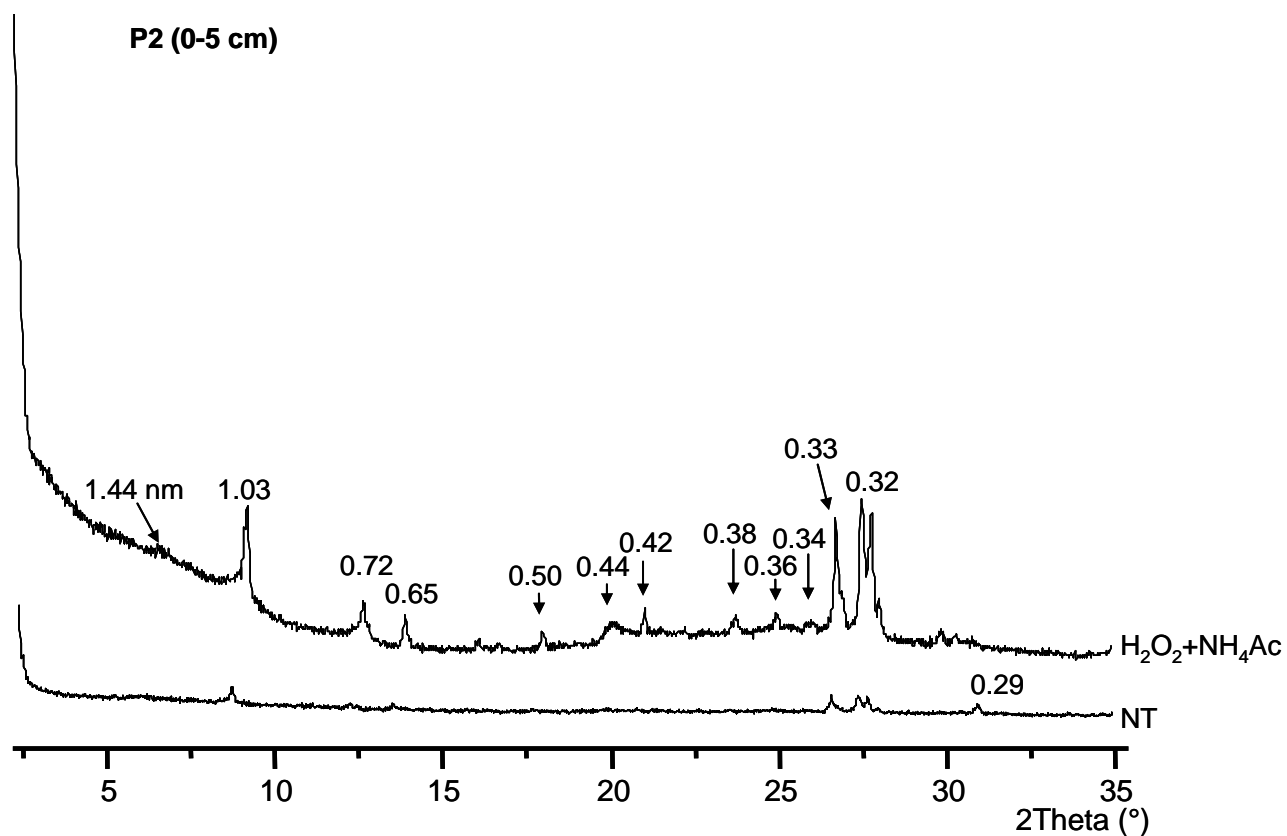


Figura 5.13.b. Diffratogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 2.0 μm , Ca-saturata, separata dagli orizzonti del profilo P2.

NT = campione non trattato; $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_4\text{Ac}$ = campione trattato con H_2O_2 + ammonio acetato.

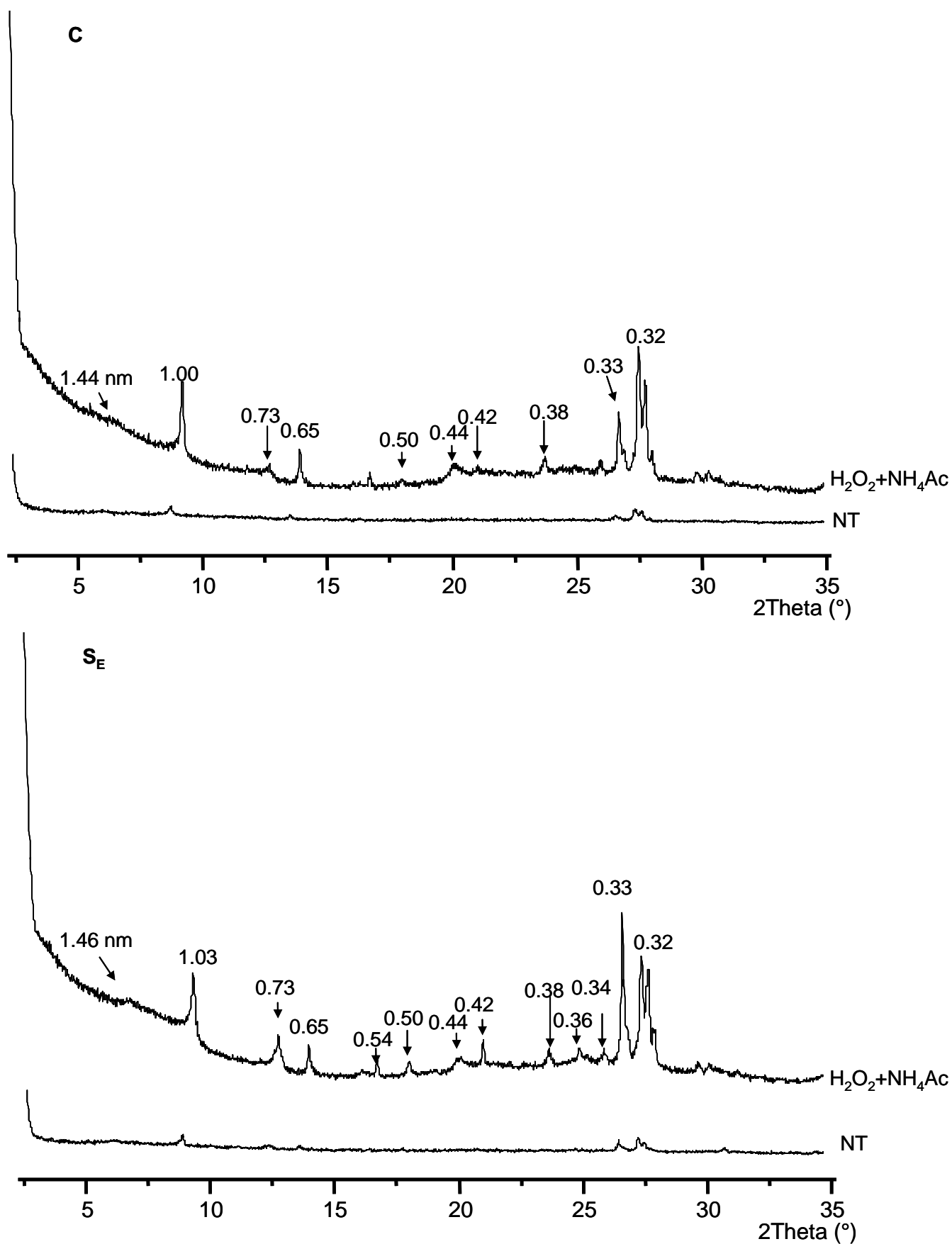


Figura 5.13.c. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 2.0 μm , Ca-saturata, separata dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E).

NT = campione non trattato; $H_2O_2+NH_4Ac$ = campione trattato con H_2O_2 + ammonio acetato.

5.3.2.2.3 Frazione granulometrica < 2.0 μm (ND)

Tenuto conto che l'essiccamento all'aria dei campioni di suolo può causare una trasformazione irreversibile dell'halloysite a 1.00 nm nella forma disidratata a 0.70 nm, l'analisi diffrattometrica ai raggi X è stata condotta anche sulla frazione granulometrica < 2.0 μm separata da un campione di superficie (0-5 cm) del suolo P2 non trattato con H_2O_2 e mai essiccato all'aria. Tale analisi ha rivelato la presenza di un picco a 1.01 nm di intensità maggiore di quella rilevata nei campioni essiccati all'aria (figura 5.14). L'espansione di tale picco a 1.04 nm, dopo trattamento con formammide, ha messo in evidenza la presenza di halloysite a 1.00 nm. Tale minerale non era rilevabile negli altri campioni a causa del collassamento del picco a 0.7 nm, in seguito alla disidratazione conseguente al processo di essiccazione all'aria.

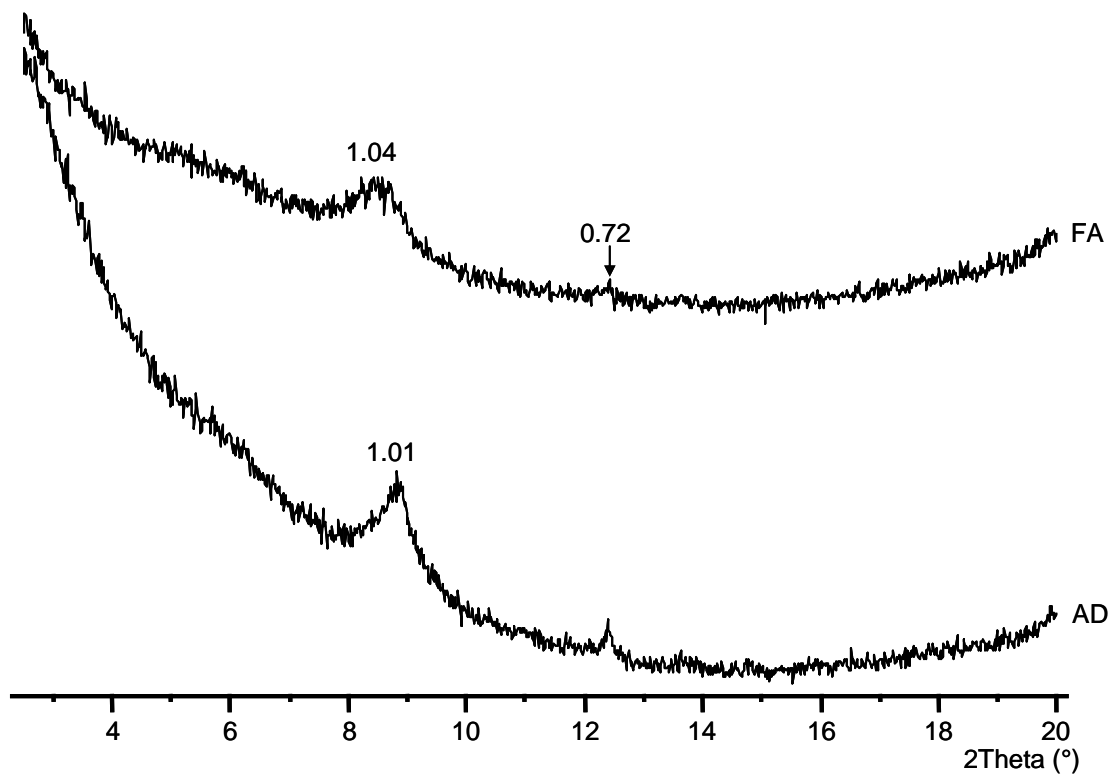


Figura 5.14. Diffrattogrammi ai raggi X di un preparato orientato della frazione granulometrica < 2.0 μm di suolo di superficie (0-5 cm) non trattato con H_2O_2 e mai essiccato all'aria, Ca-saturato. AD = secco all'aria; FA = saturato con formammide.

5.3.2.2.4 Frazione granulometrica < 0.1 μm (H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$)

L'analisi ai raggi X della frazione granulometrica < 0.1 μm , separata dai campioni di suolo (P1, P2 e C) e di sedimento (S_E), dopo trattamento con H_2O_2 per la rimozione della sostanza organica, mostra picchi bassi ed ampi, suggerendo un debole grado di cristallizzazione dei minerali argillosi presenti (figure 5.15.a,b). In tutti i campioni analizzati, è stata riscontrata la presenza di caolinite e/o halloysite a 0.70 nm (0.70 nm) e, eccetto che nell'orizzonte profondo 14-59 cm del profilo P2, di illite e/o mica (1.00 nm). In tutti gli orizzonti di superficie e nell'orizzonte profondo (59-123 cm) del profilo P2, è stata rilevata la presenza di quarzo (0.33 nm) e di feldspati (0.32 nm), mentre tracce di carbonati (0.29 nm) sono state trovate nel solo orizzonte superficiale del profilo P2. In alcuni campioni è stato rinvenuto un picco a 1.42-1.47 nm, particolarmente basso ed ampio; tale limite non ha consentito di procedere, mediante ulteriori trattamenti, all'identificazione del minerale o dei minerali ad esso corrispondenti. Nel sedimento è stata rilevata presenza di whewellite (0.59, 0.36, 0.29 nm), formatasi, molto probabilmente, durante il trattamento con H_2O_2 , a causa di una non completa ossidazione della componente organica (Martin, 1954).

Al fine di ottenere diffrattogrammi di migliore qualità, l'analisi ai raggi X è stata ripetuta, dopo trattamento con ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), per la rimozione degli ossidi di ferro e dei materiali para-allofanici, e dopo trattamento con ammonio ossalato acido (OXA), per la rimozione sia dei materiali allofanici e para-allofanici e dell'imogolite, sia degli ossidi a scarso ordine cristallino.

In seguito al trattamento con DCB (figure 5.16.a,b), si è ottenuto un miglioramento della linea di base, ma si osserva che i picchi dei minerali argillosi sono più bassi ed ampi, segno di una probabile parziale dissoluzione di tali minerali. In tutti i campioni si nota la sola presenza di illite e/o mica (1.00 nm) e di caolinite e/o halloysite a 0.70 nm (0.70 nm). Scompare il picco a 1.42-1.47 nm. Anche i picchi dei minerali primari spariscono e soltanto nel suolo controllo è rilevata la presenza di feldspati (0.32 nm).

I diffrattogrammi ottenuti dopo trattamento con OXA (figure 5.17.a,b) sono molto simili a quelli ottenuti dopo la sola distruzione della sostanza organica. Le sole differenze riscontrate riguardano la comparsa di un picco a 1.43 nm in P1 (5-8 cm) e di un picco a 1.00 nm in P2 (14-59 cm), e la scomparsa del picco a 1.01 nm in P1 (60-130 cm). Poiché in seguito al trattamento non si nota un miglioramento della linea di base, sembrerebbe che l'incurvamento verso l'alto della linea di base non sia dovuto alla presenza di costituenti amorfi, che dovrebbero essere stati rimossi dall'ossalato.

Anche per la frazione $< 0.1 \mu\text{m}$, come per la frazione $< 2.0 \mu\text{m}$, il confronto tra i diffrattogrammi ottenuti con i vari trattamenti (H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$) può fornire un quadro più completo della composizione mineralogica del campione stesso.

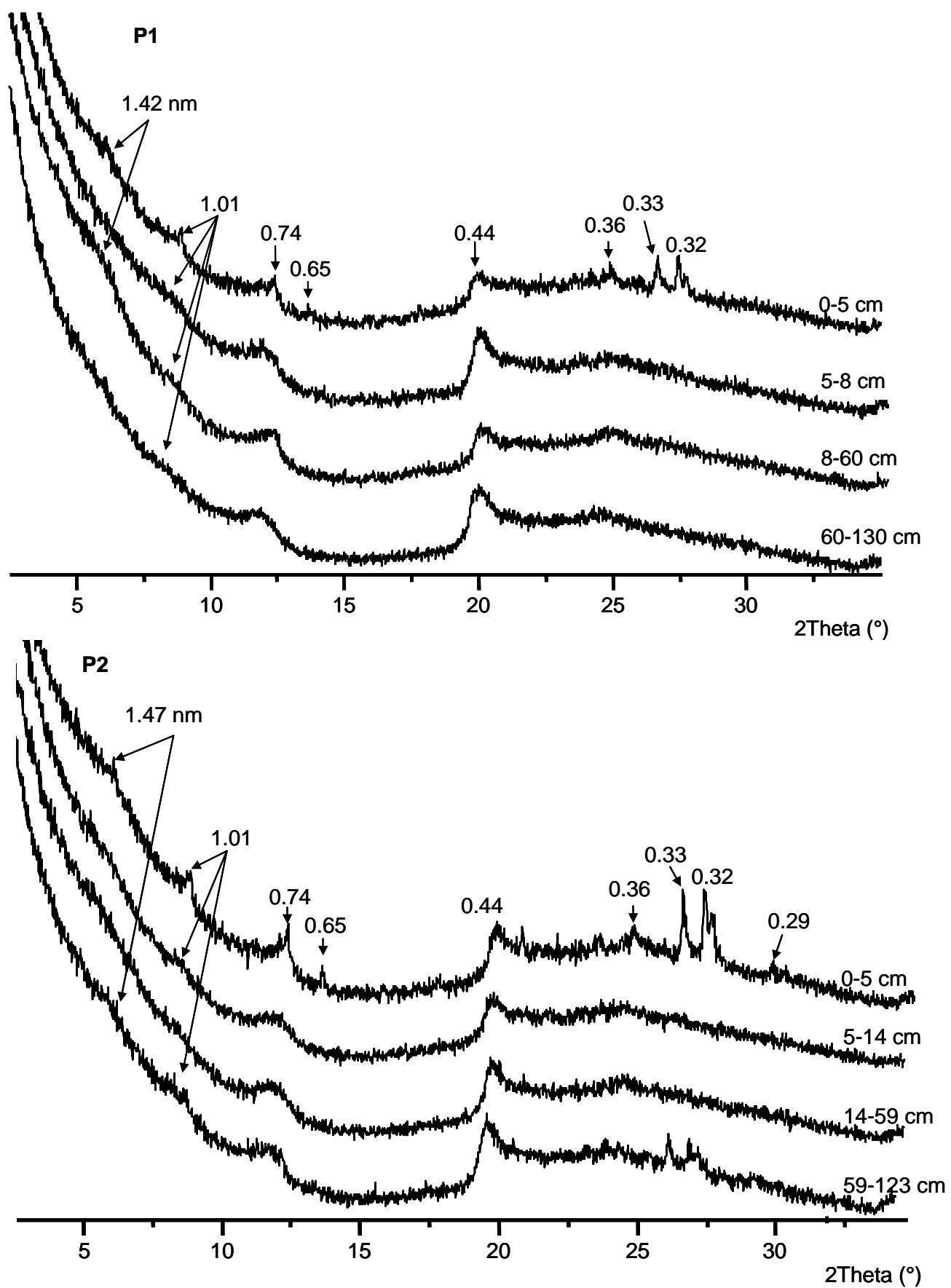


Figura 5.15.a. Diffratogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 dagli orizzonti dei profili P1 e P2.

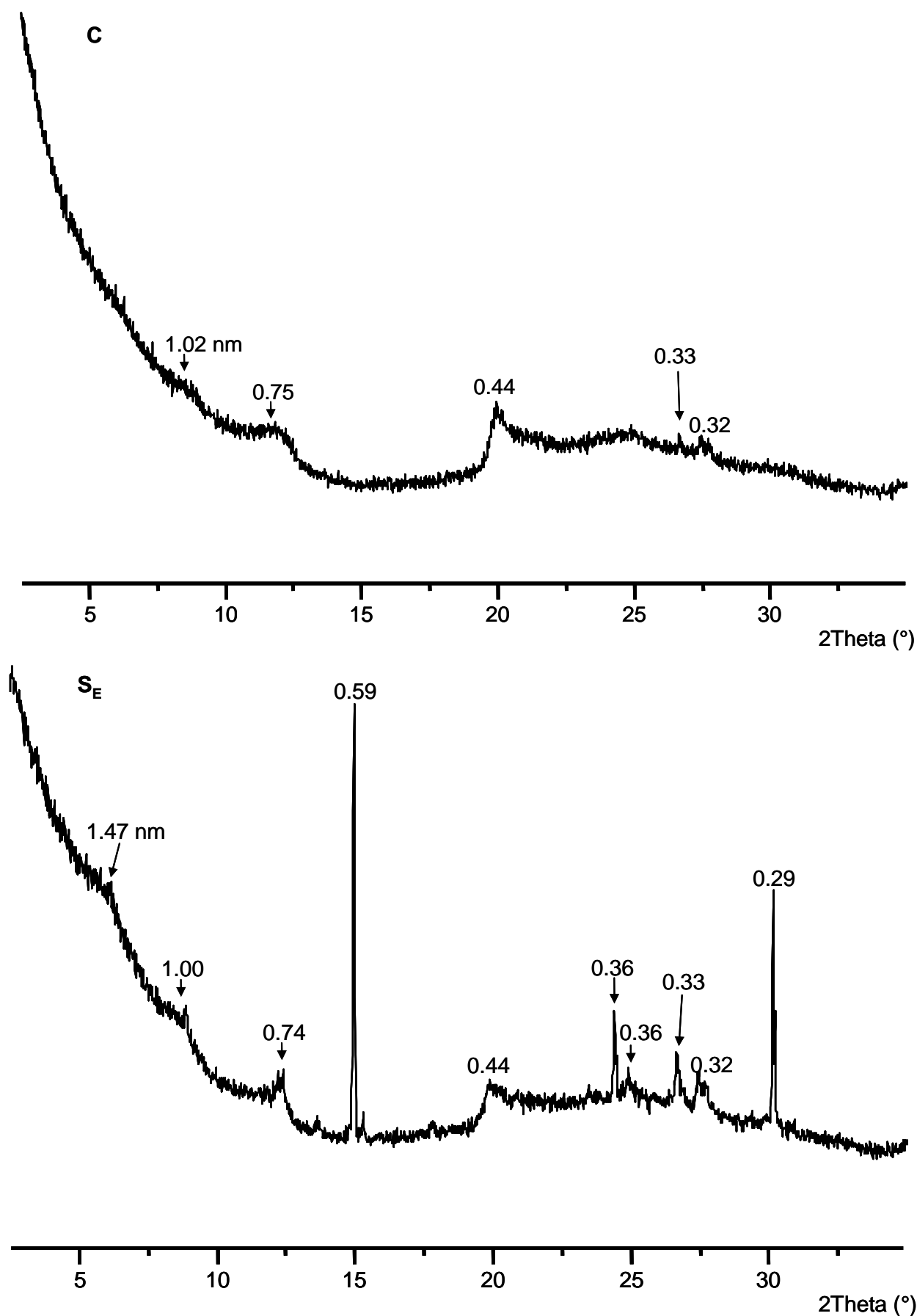


Figura 5.15.b. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 0.1 μm , Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E).

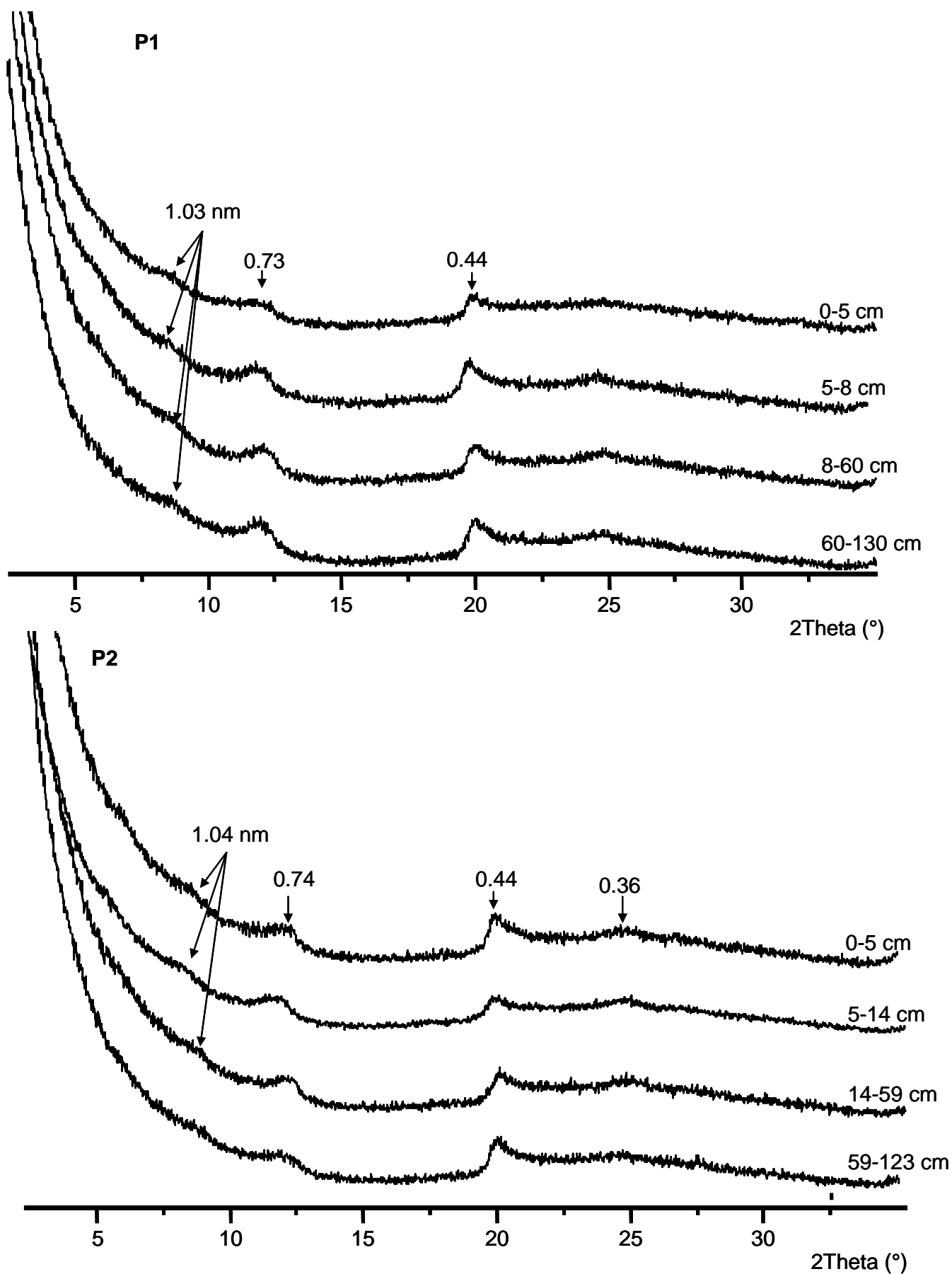


Figura 5.16.a. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$ dagli orizzonti dei profili P1 e P2.

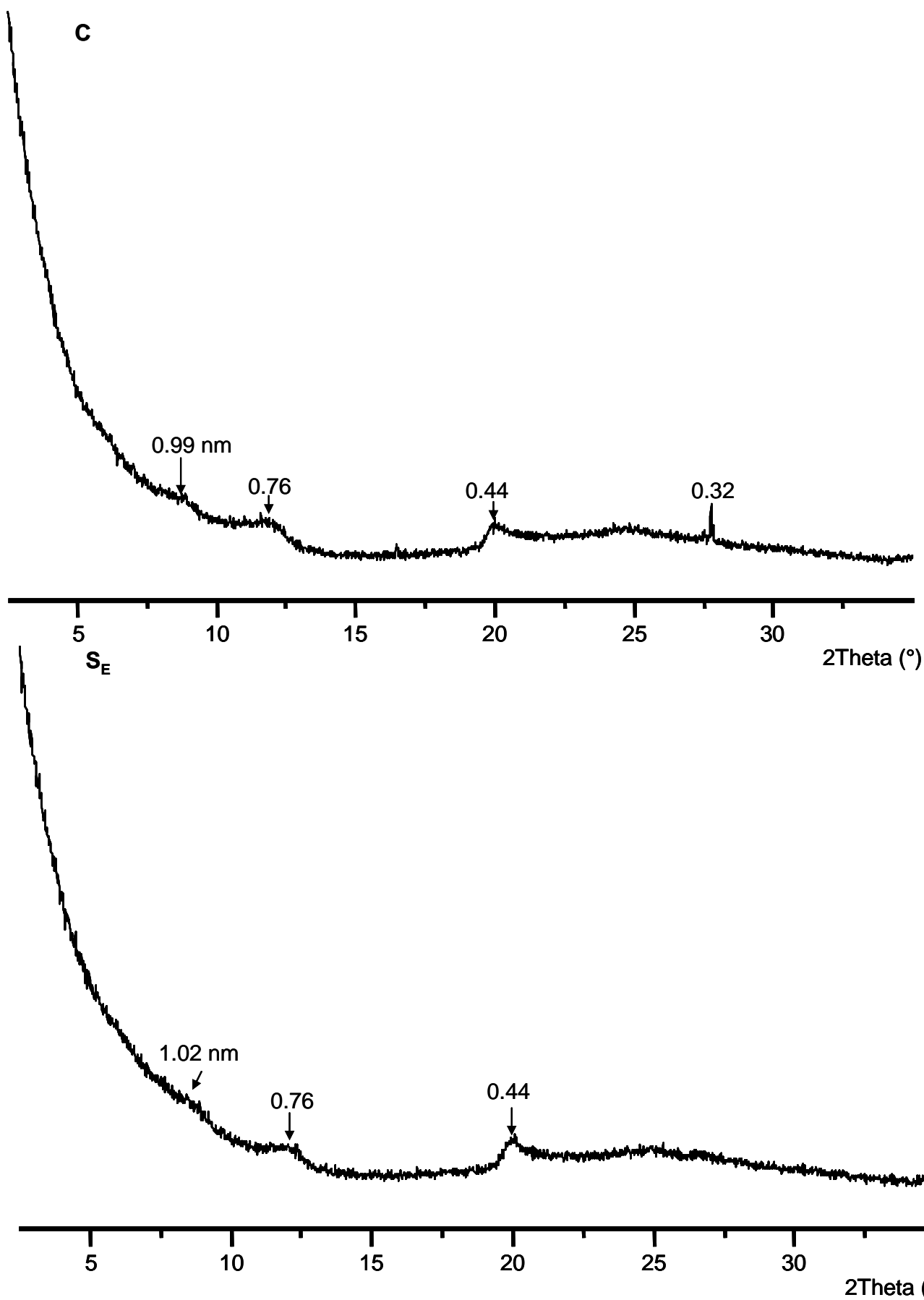


Figura 5.16.b. Diffattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$ dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E).

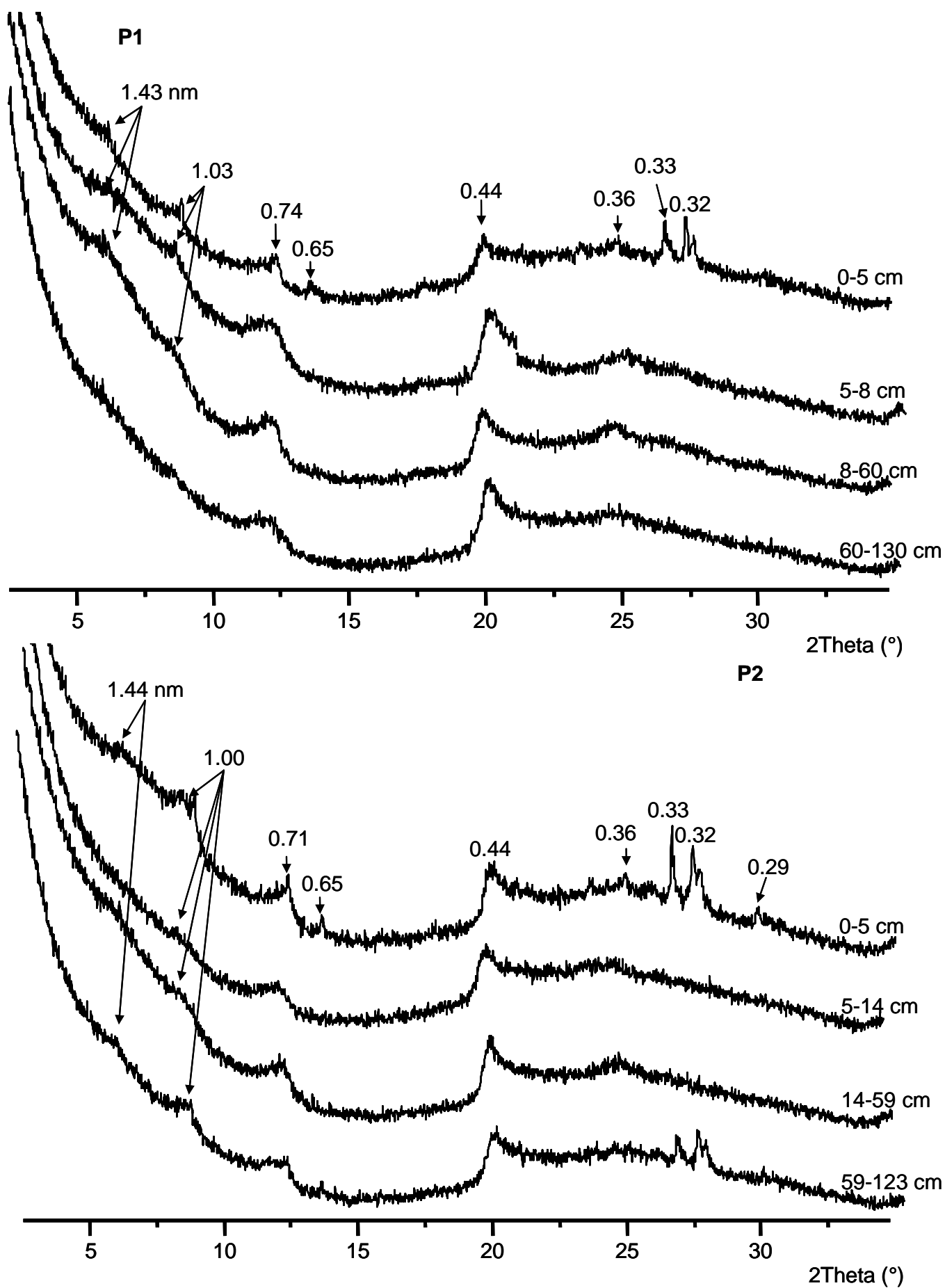


Figura 5.17.a. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dopo trattamento con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$ dagli orizzonti dei profili P1 e P2.

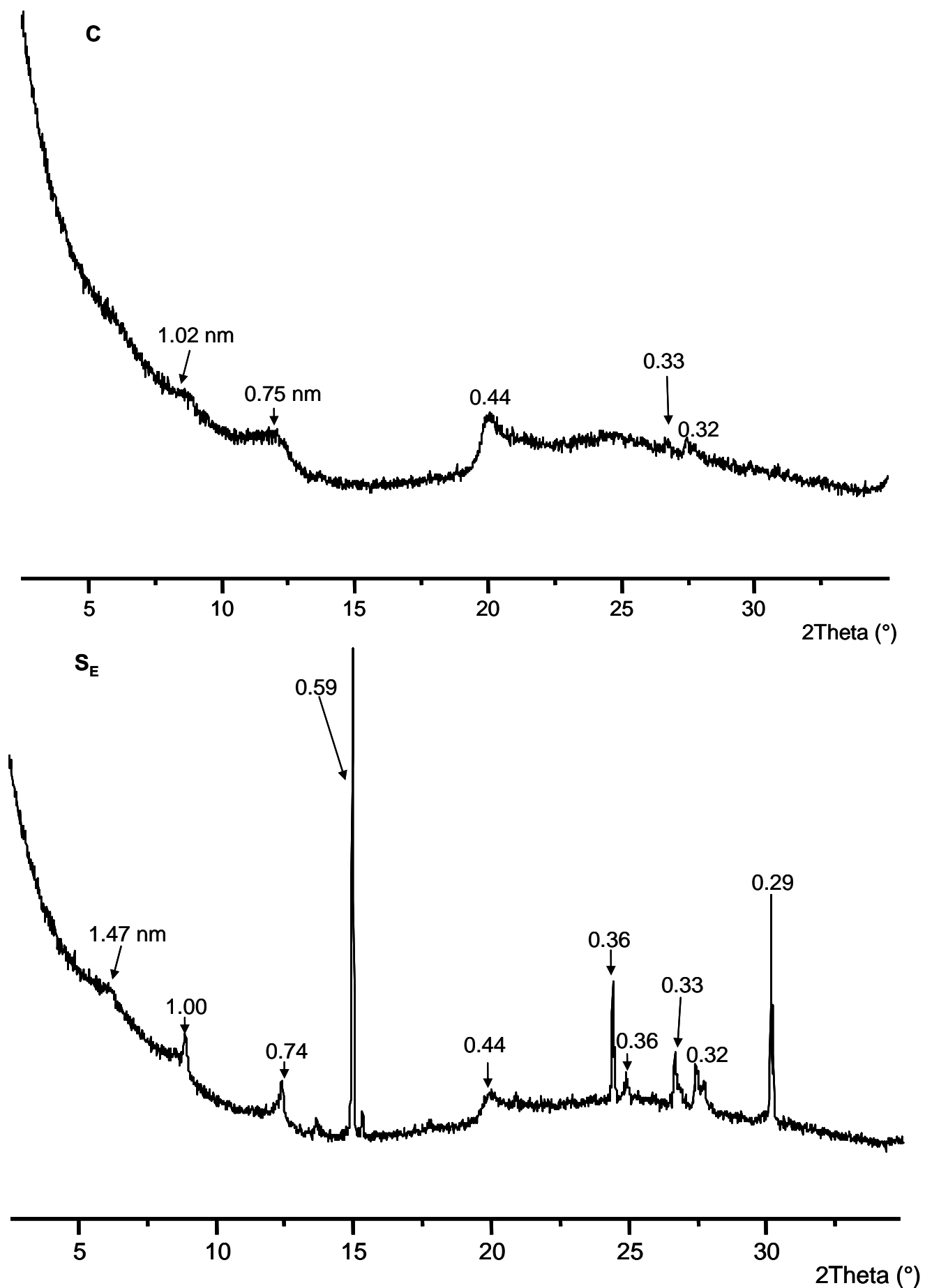


Figura 5.17.b. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 0.1 μm , Ca-saturata, separata dopo trattamento con H_2O_2 + OXA dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E).

5.3.2.2.5 Frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$ (NT; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$)

I diffrattogrammi dei campioni della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$ non sottoposti ad alcun trattamento sono mostrati nelle figure 5.18.a,b. Essi, se confrontati con i rispettivi diffrattogrammi dei campioni trattati con H_2O_2 , risultano, come prevedibile, di peggiore qualità, a causa di un maggiore rumore di fondo e di una maggiore oscillazione della linea di base. Nello stesso tempo, tuttavia, si nota una migliore visibilità dei picchi corrispondenti ai minerali argillosi, ed in particolar modo del picco a 1.41-1.49 nm.

Sul campione P1 0-8 cm $< 0.1 \mu\text{m}$, è stata effettuata un'analisi ai raggi X, prima e dopo trattamento con H_2O_2 ed ammonio acetato, per la rimozione completa della sostanza organica e degli elementi in traccia ad essa associati. I due diffrattogrammi sono messi a confronto nella figura 5.19. Sono evidenti la scomparsa di alcuni picchi e l'abbassamento-slargamento dei picchi rimanenti.

Tali risultati suggeriscono che, nella frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, il trattamento con H_2O_2 ed ammonio acetato provoca una parziale dissoluzione di tutti i minerali argillosi presenti. Ciò, probabilmente, potrebbe essere dovuto ad una struttura microcristallina molto fragile, che rende i minerali particolarmente vulnerabili.

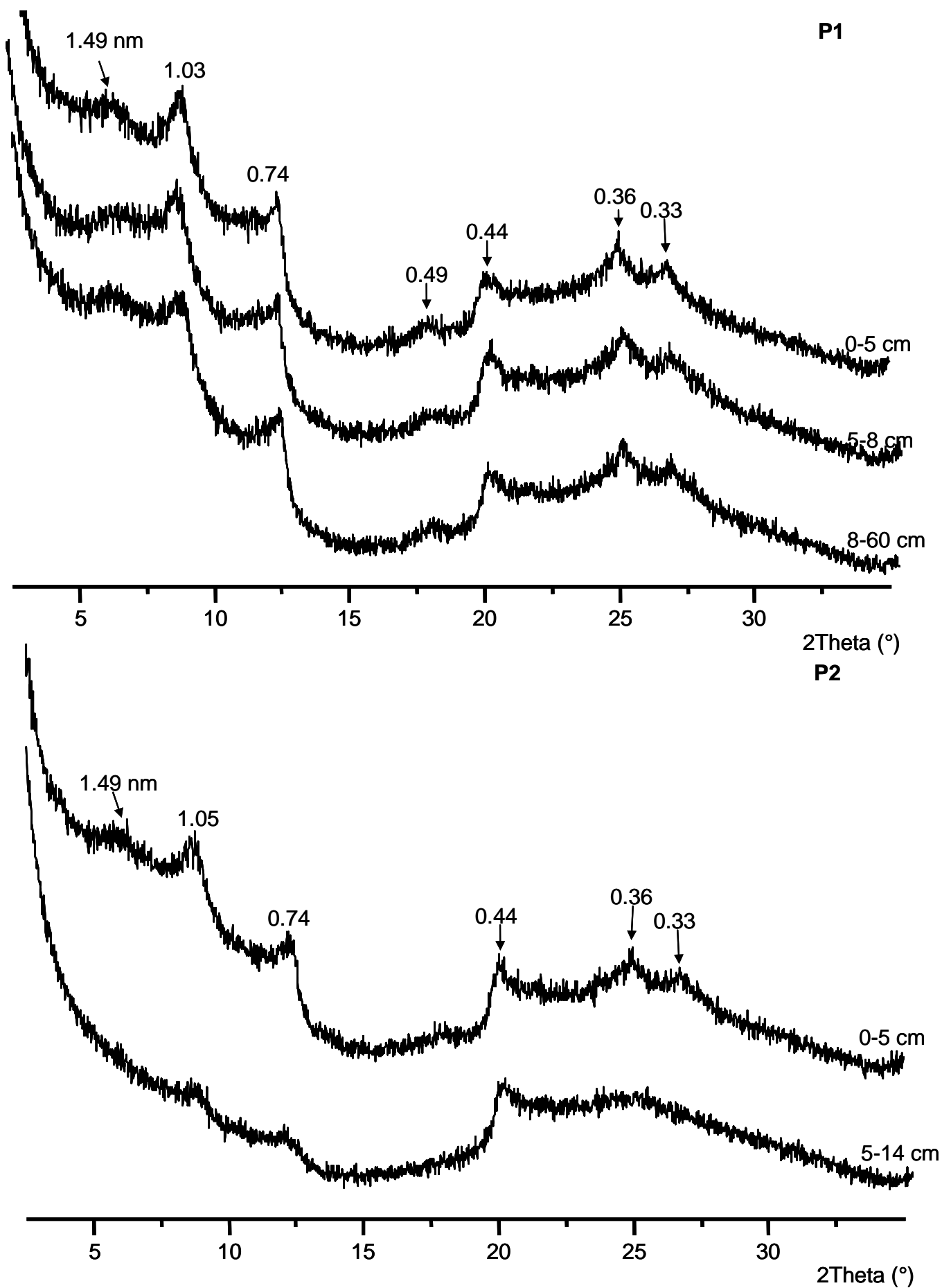


Figura 5.18.a. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dagli orizzonti dei profili P1 e P2 non sottoposti ad alcun trattamento.

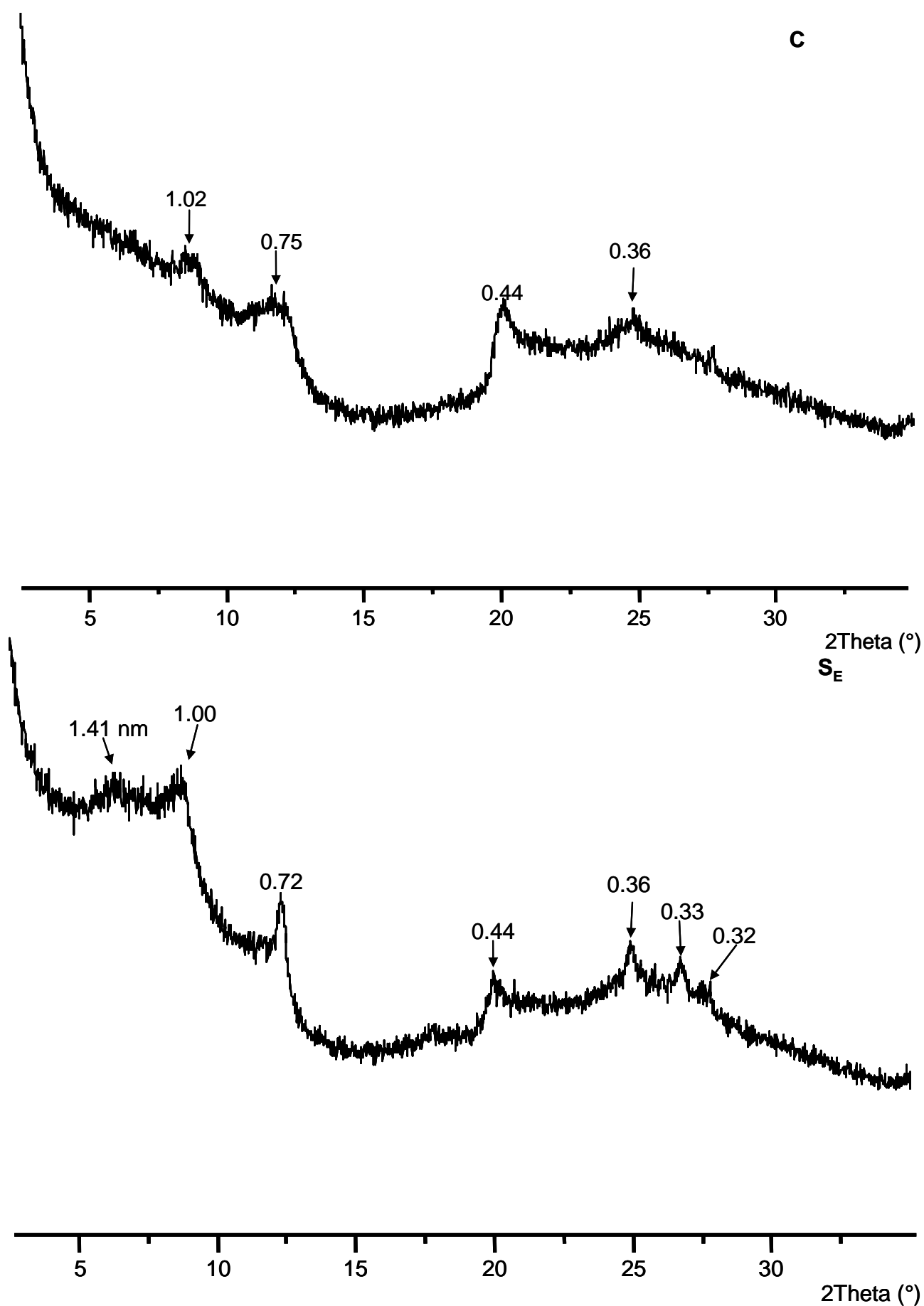


Figura 5.18.b. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, Ca-saturata, separata dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E) non sottoposti ad alcun trattamento.

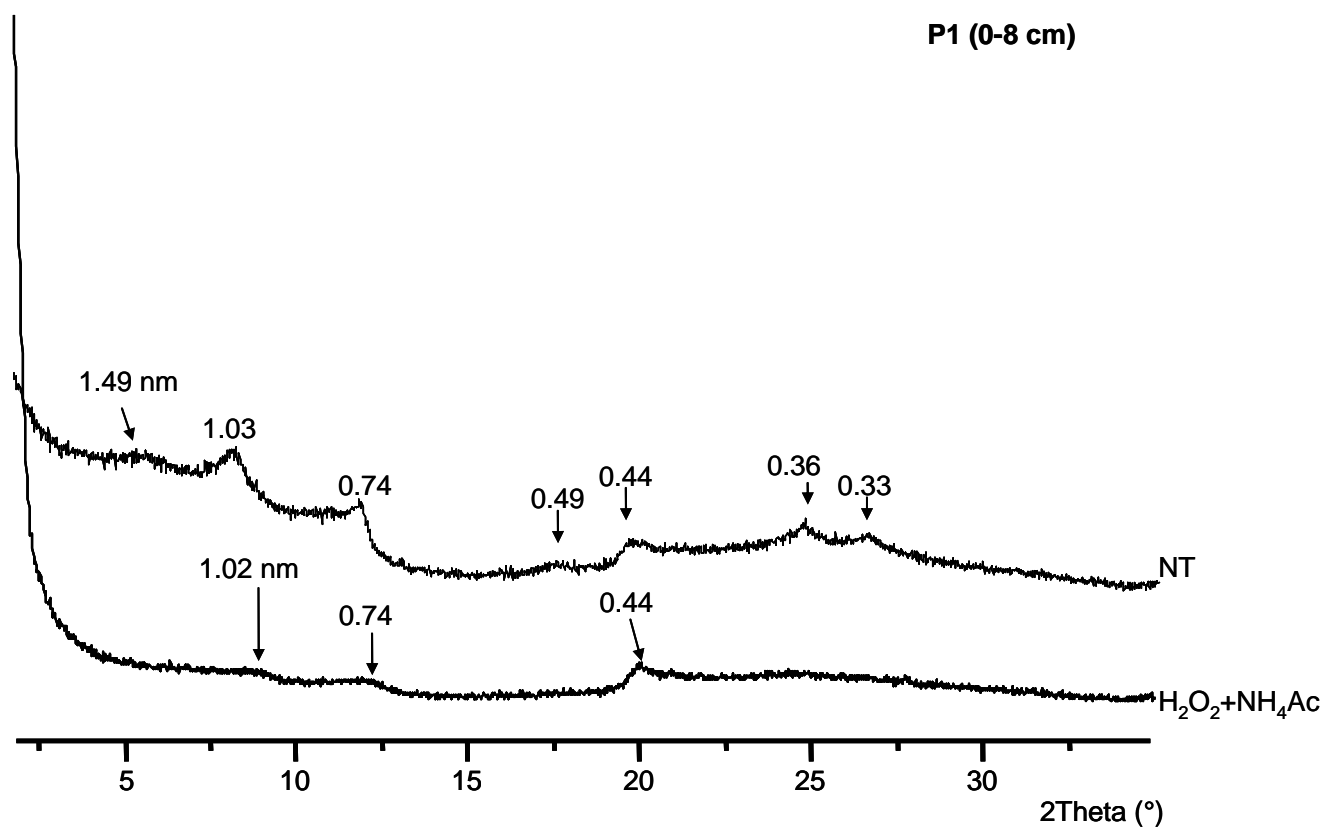


Figura 5.19. Diffrattogrammi ai raggi X di preparati orientati della frazione granulometrica < 0.1 μm , Ca-saturata, separata dal campione P1 (0-8 cm).

NT = campione non trattato; H₂O₂+NH₄Ac = campione trattato con H₂O₂ + ammonio acetato.

5.3.2.2.6 Frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$ (ND)

L'analisi ai raggi X della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, separata da un campione di suolo di superficie (0-5 cm) non trattato con H_2O_2 e mai essiccato all'aria, ha rivelato la presenza di un picco a 1.01 nm di intensità notevolmente maggiore di quella rilevata nei campioni essiccati all'aria (Figura 5.20). L'espansione di tale picco a 1.04 nm, dopo trattamento con formammide, ed a 1.09 nm dopo trattamento con etilenglicole, ha messo in evidenza la presenza di halloysite a 1.00 nm. Tale minerale non era rilevabile negli altri campioni a causa del collassamento del picco a 0.70 nm, in seguito a trasformazione in halloysite a 0.70 nm, dovuta alla disidratazione causata dal processo di essiccazione all'aria. Data l'intensità del picco, l'halloysite a 1.00 nm sembrerebbe il minerale principale della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$ nel suolo umido.

L'espansione a 1.71 nm del picco basso e slargato a 1.50 nm, dopo trattamento con etilenglicole, ha rivelato anche la presenza di piccolissime quantità di smectiti.

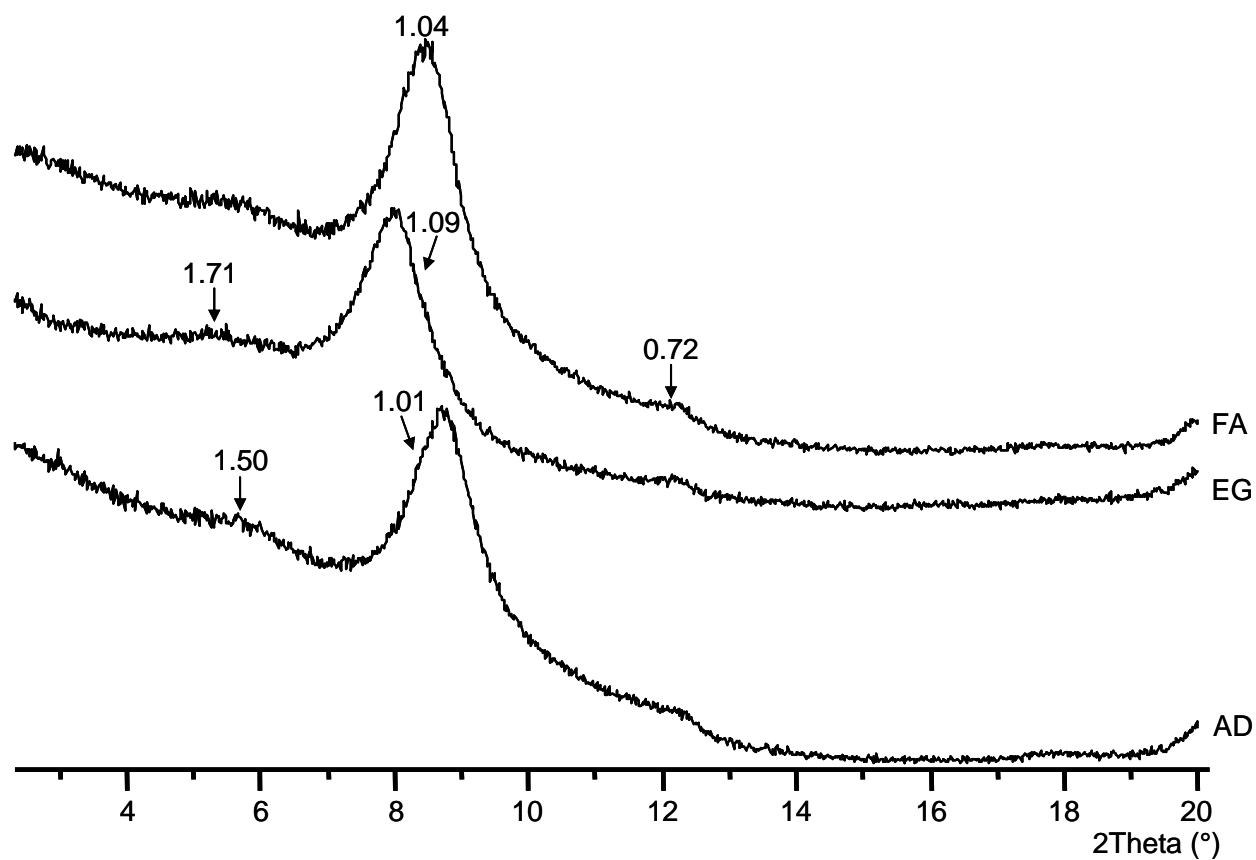


Figura 5.20. Diffrattogrammi ai raggi X di un campione orientato della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$ di suolo di superficie (0-5 cm) non trattato con H_2O_2 e mai essiccato all'aria, Ca-saturato. AD = secco all'aria; EG = saturato con etilenglicole; FA = saturato con formammide.

5.3.2.3 Analisi spettrometrica FT-IR

Campioni delle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ sono stati sottoposti ad analisi spettrometrica FT-IR, sia prima che dopo i trattamenti con H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$. Le frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ presentano, per tutti i campioni di suolo e sedimento analizzati, spettri FT-IR molto simili. A titolo esemplificativo, in figura 5.21 sono riportati gli spettri dei campioni P1 (0-5 e 5-8 cm) $< 2.0 \mu\text{m}$ e P1 (0-5 cm) $< 0.1 \mu\text{m}$.

Le bande vibrazionali di *stretching* dei gruppi OH a 3700 e 3620 cm^{-1} , la banda vibrazionale di *bending* Al-OH-Al a 912 cm^{-1} e le bande a 1090 , 1032 , 749 , 693 , 538 , 471 , 431 , 348 cm^{-1} sono attribuibili alla presenza di halloysite microcristallina (Russell e Fraser, 1994). Nel solo campione P1 0-5 cm $< 2.0 \mu\text{m}$, si nota anche la presenza di dolomite (bande a 1445 , 882 e 729 cm^{-1}) e di quarzo (doppio a 799 e 780 cm^{-1}) (Russell e Fraser, 1994).

Nessuno dei trattamenti effettuati (H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OXA}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$) ha determinato modificazioni degli spettri di suolo e sedimento analizzati, né ha messo in evidenza la presenza di materiali allofanici e di ossidi a scarso ordine cristallino, la cui presenza era stata, tuttavia, evidenziata dalle estrazioni chimiche in ammonio ossalato e DCB.

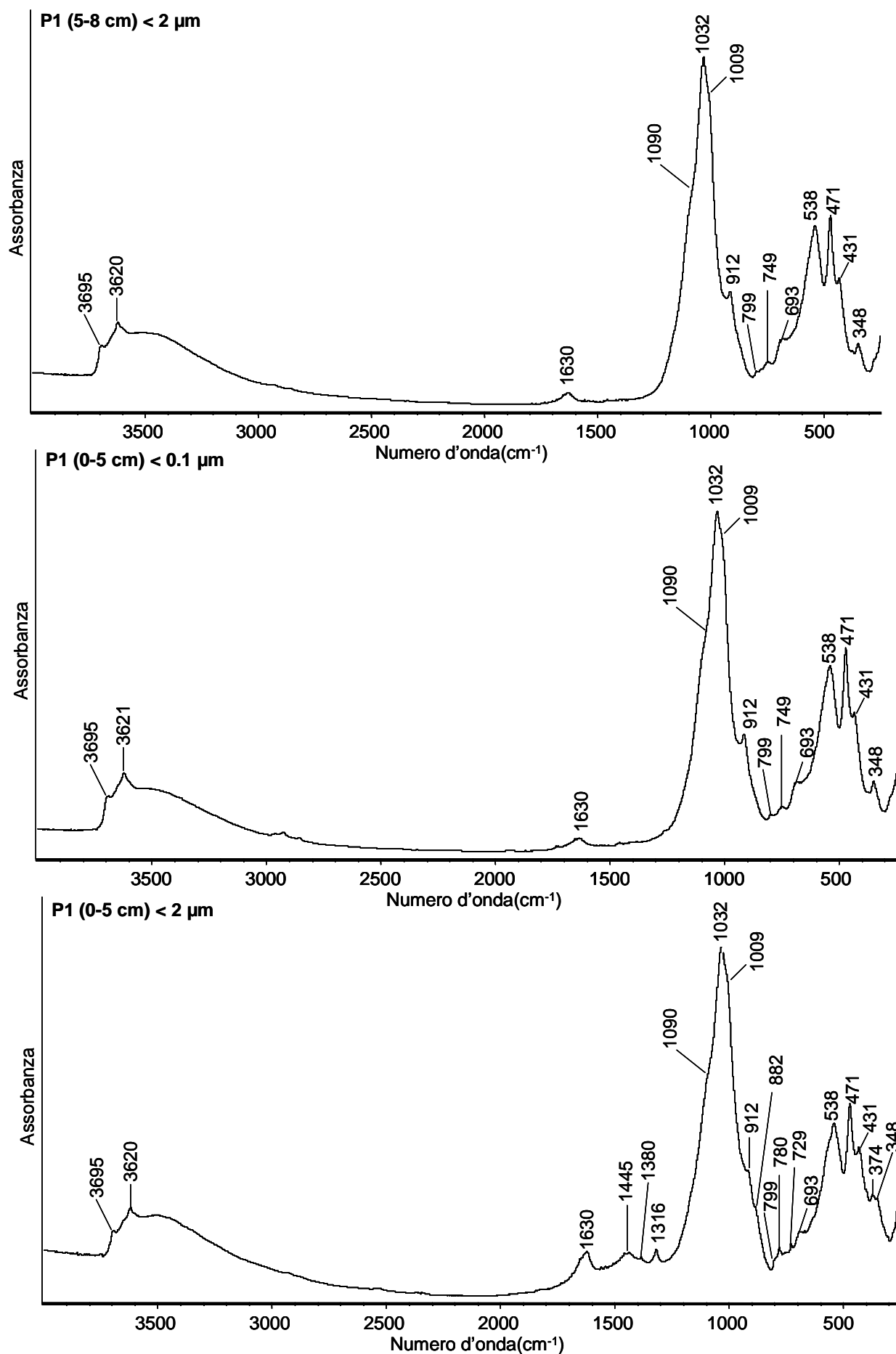


Figura 5.21. Spettri FT-IR, rappresentativi delle frazioni granulometriche < 2.0 μm (P1 (5-8 cm)) e < 0.1 μm (P1 (0-5 cm)) dei campioni di suolo dei profili P1, P2 e C e del sedimento S_E , e spettro FT-IR del campione P1 (0-5 cm) < 2.0 μm (l'unico campione che si differenzia leggermente dagli altri).

5.3.2.4 Analisi termica per calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Campioni della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ sono stati analizzati mediante calorimetria a scansione differenziale, prima e dopo trattamento con H_2O_2 e ditionito-citrato-bicarbonato (figure 5.22.a,b,c). In tutti i campioni, sono presenti i picchi esotermici dovuti alla sostanza organica libera ($315.0\text{-}329.8^\circ\text{C}$) ed ai complessi organo-minerali ($407.0\text{-}432.0^\circ\text{C}$ e $479.9\text{-}512.9^\circ\text{C}$), che scompaiono dopo i trattamenti, mettendo in evidenza un picco endotermico di deidrossilazione a $461.0\text{-}464.2^\circ\text{C}$, che, nella maggior parte dei campioni non trattati, non è visibile chiaramente. In seguito al trattamento, si nota anche la scomparsa in molti campioni del picco endotermico di deidrossilazione a $658.2\text{-}698.9^\circ\text{C}$ (spesso formato da un insieme di più picchi). Ciò indica che i pretrattamenti con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$ hanno anche un effetto sui minerali argillosi. Cambiamenti della componente minerale argillosa sono evidenziati anche dallo spostamento del picco endotermico di deidratazione ($86.0\text{-}97.8^\circ\text{C}$ e $68.4\text{-}74.1^\circ\text{C}$, rispettivamente prima e dopo i trattamenti) e del picco esotermico di ricristallizzazione e ricombinazione ($912.9\text{-}927.4^\circ\text{C}$ e $919.3\text{-}941.0^\circ\text{C}$, rispettivamente prima e dopo i trattamenti) dei minerali argillosi.

Il picco endotermico di deidrossilazione a $461.0\text{-}464.2^\circ\text{C}$, è l'unico che, con una certa certezza può essere attribuito all'halloysite. Esso cade ad una temperatura più bassa di quella standard ($500\text{-}700^\circ\text{C}$), suggerendo un basso ordine cristallino di tale minerale (Singer *et al.*, 2004). Questa ipotesi sarebbe avvalorata dalla relativamente bassa temperatura cui cade il picco esotermico di ricristallizzazione e ricombinazione ($912.9\text{-}941.0^\circ\text{C}$) (Singer *et al.*, 2004).

Non si nota la presenza di allofani ed imogolite (Wada, 1989). Il mancato rilevamento di materiali allofanici, né con l'analisi termica, né con la spettrometria IR è in disaccordo con i risultati delle estrazioni chimiche in ammonio ossalato e DCB. Allo stesso tempo, entrambe le tecniche strumentali mettono in evidenza la presenza di proto-halloysite. Il confronto dei risultati, ottenuti con le diverse metodologie, induce ad ipotizzare che l'Al ed il Si estratti chimicamente siano attribuibili non ad allofani ed imogolite, ma, piuttosto, ad una parziale dissoluzione di minerali debolmente cristallizzati, presumibilmente proto-halloysite. Tale ipotesi è in accordo con quanto osservato da Wada e Kakuto (1985), che, mediante spettroscopia IR, hanno dimostrato che il trattamento con ossalato può portare alla dissoluzione di halloysite allo "stato embrionale", con rapporti Al_0/Si_0 simili a quelli delle allofani.

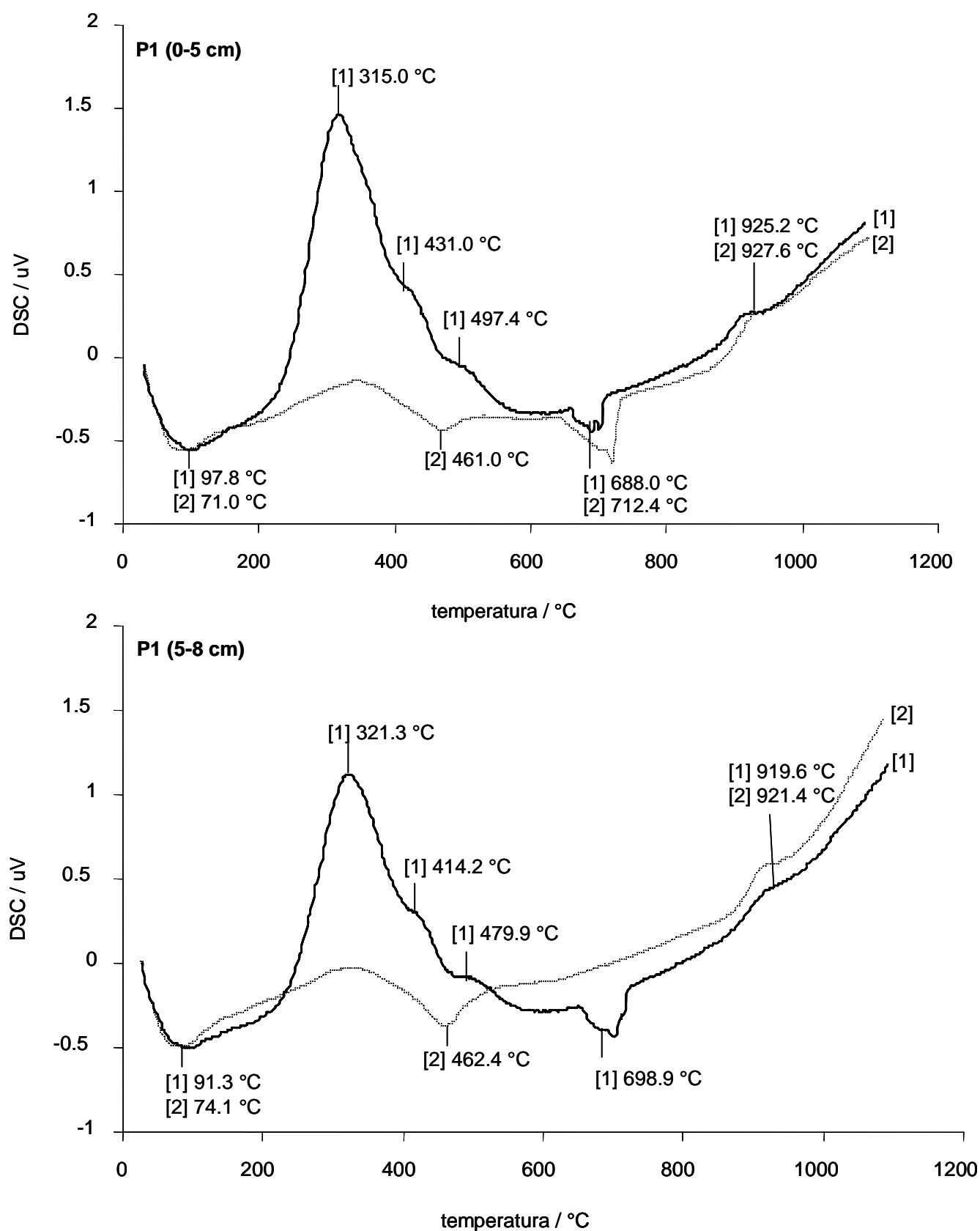


Figura 5.22.a. Spettri ottenuti per calorimetria a scansione differenziale su campioni della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ separata dagli orizzonti del suolo P1. [1] = campioni non trattati; [2] = campioni trattati con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$.

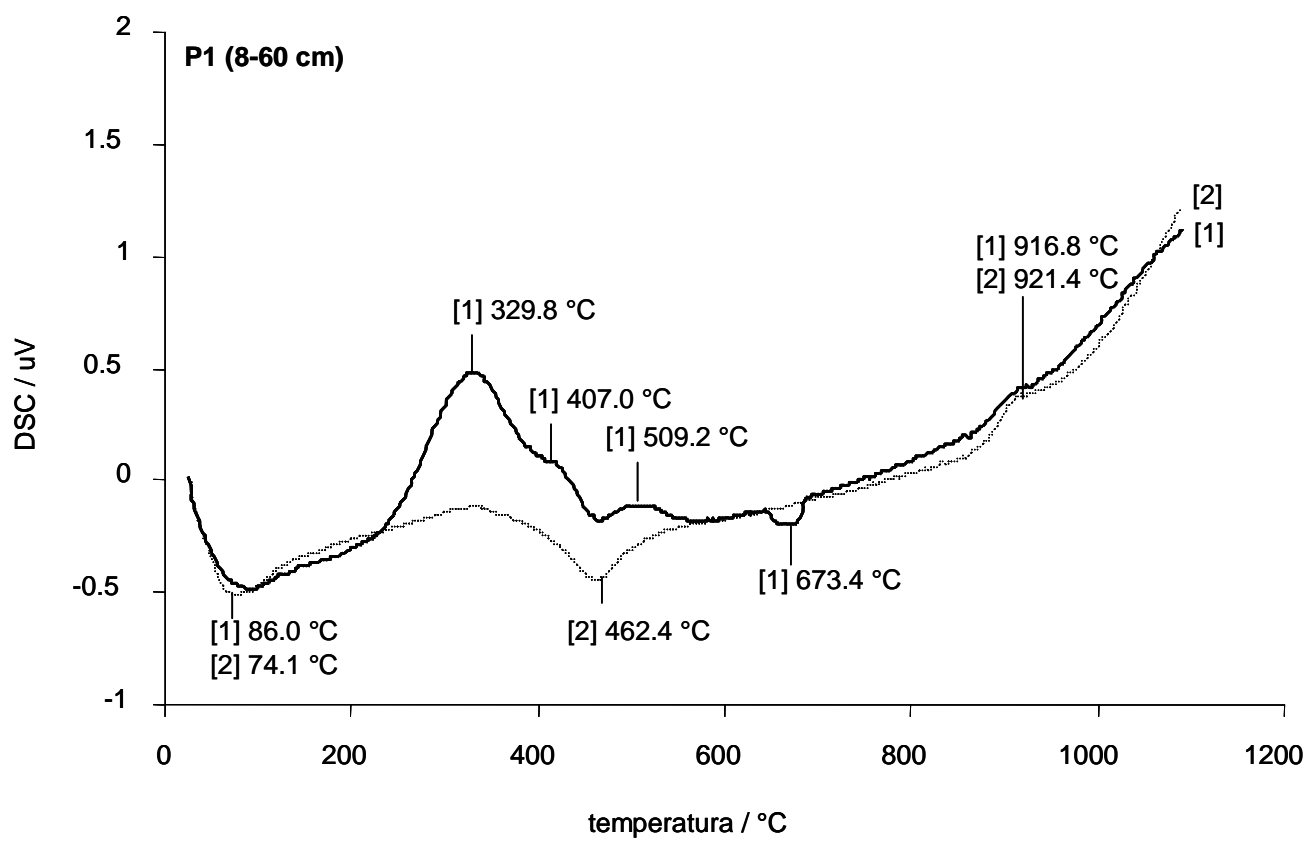


Figura 5.22.a. continua

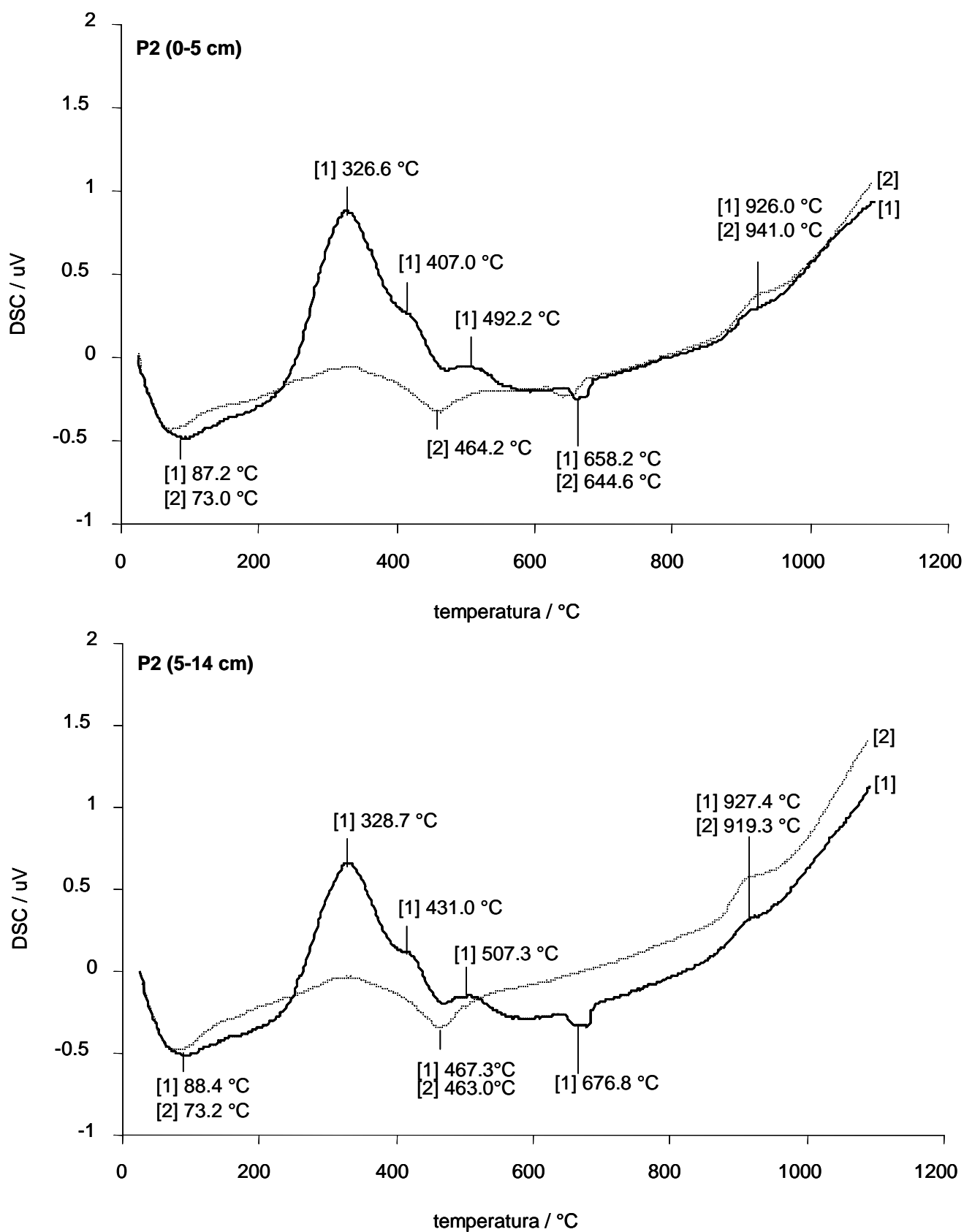


Figura 5.22.b. Spettri ottenuti per calorimetria a scansione differenziale su campioni della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ separata dagli orizzonti del suolo P2. [1] = campioni non trattati; [2] = campioni trattati con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DCB}$.

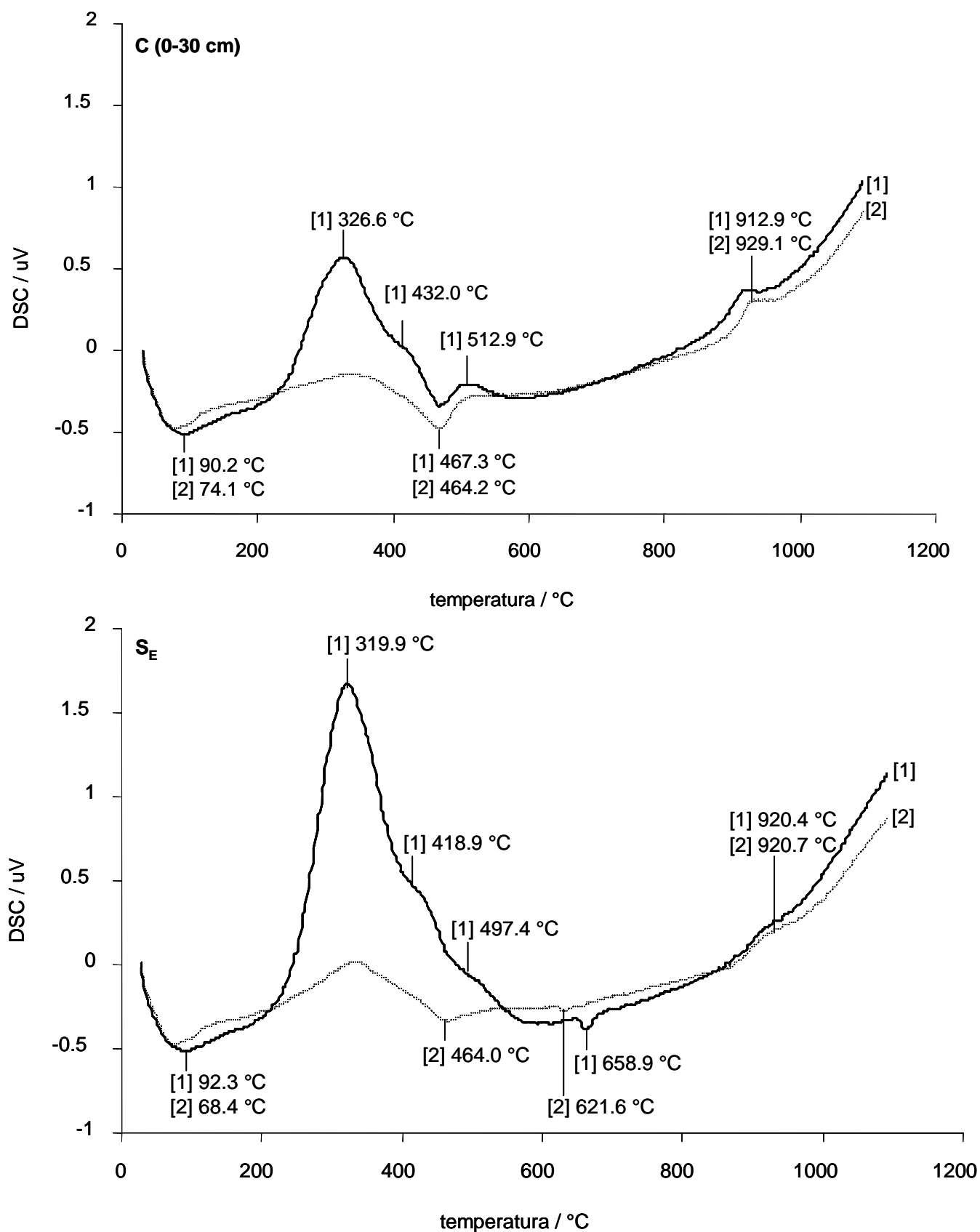


Figura 5.22.c. Spettri ottenuti per calorimetria a scansione differenziale su campioni della frazione granulometrica < 2.0 μm separata dal suolo controllo (C) e dal sedimento (S_E). [1] = campioni non trattati; [2] = campioni trattati con H₂O₂ + DCB.

5.3.2.5 Indagini submicroscopiche e microanalitiche (SEM/WDS)

L'indagine ha riguardato le frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$, separate dai campioni di suolo (P1, P2 e C) e di sedimento (S_E):

- ✓ senza nessun trattamento (NT);
- ✓ dopo trattamento con H_2O_2 (H_2O_2);
- ✓ dopo trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$).

5.3.2.5.1 Macroelementi

Il contenuto di macroelementi, misurato al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$, separate da suoli e sedimento, e non sottoposte ad alcun trattamento, è riportato nella tabella 5.16. Il contenuto di SiO_2 è maggiore nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ che in quella $< 0.1 \mu\text{m}$ e aumenta con la profondità. Il contenuto di Al_2O_3 è, invece, più elevato nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$. In conseguenza di ciò, il rapporto molare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, che oscilla tra 1.80 e 3.41, risulta più alto nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, in particolare negli orizzonti più profondi. Nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ del sedimento le quantità di SiO_2 e Al_2O_3 misurate sono più basse ma il loro rapporto molare non si discosta da quello riscontrato nella stessa frazione granulometrica per i suoli. Il contenuto di FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO e TiO_2 risulta per tutti i campioni più elevato nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ che in quella $< 0.1 \mu\text{m}$.

Dopo trattamento con H_2O_2 per la distruzione della sostanza organica, per la maggior parte degli elementi, in entrambe le frazioni granulometriche, si rilevano quantità maggiori di quelle misurate nei rispettivi campioni non trattati (tabella 5.17). Tale effetto è, molto probabilmente, dovuto a una maggiore concentrazione degli elementi, rispetto ai campioni non trattati, in seguito all'allontanamento della sostanza organica. Questo effetto, tuttavia, dovrebbe essere almeno in parte compensato dall'aumento del numero atomico medio della matrice, che, provocando un maggiore riassorbimento da parte della matrice dei raggi X emessi dal campione, dovrebbe avere come effetto la misura di una concentrazione apparente inferiore a quella riscontrata nei campioni non trattati (Aurisicchio e Gianfagna, 2005).

Le quantità di SiO_2 e Al_2O_3 misurate dopo trattamento con H_2O_2 non aumentano in maniera uguale e si osserva un più elevato rapporto molare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, compreso tra 2.09 e 3.56. I valori del rapporto molare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ sono in accordo con le analisi ai raggi X: nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, che contiene, oltre a minerali argillosi del tipo 1:1, anche

minerali del tipo 2:1, quarzo e feldspati, il rapporto molare è compreso tra 2.27 e 3.56, mentre nella frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, che contiene prevalentemente halloysite, il rapporto molare è compreso tra 2.09 e 2.37. Nel caso del Ca e, per la sola frazione $< 2.0 \mu\text{m}$, del Mn, si osserva nei campioni trattati con H_2O_2 una diminuzione della quantità misurata, rispetto a quella rilevata nei campioni non trattati. Sembrerebbe, pertanto, che, in questi casi, l' "effetto matrice" prevalga sull' "effetto concentrazione".

Tenuto conto che, quanto più simili tra loro sono lo standard ed il campione (stesso numero atomico medio), tanto più la concentrazione apparente misurata è vicina a quella reale, e considerato che gli standard usati per le analisi sono costituiti da matrici minerali, prive di sostanza organica, sono state ritenute più attendibili le concentrazioni apparenti misurate sui campioni trattati con H_2O_2 , che quelle misurate sui campioni non trattati.

L'analisi dei macroelementi è stata ripetuta anche su campioni che, dopo il trattamento con H_2O_2 , erano stati sottoposti ad estrazione con ammonio acetato, per il recupero e l'allontanamento degli elementi liberati in seguito alla distruzione della sostanza organica da parte dell' H_2O_2 . I risultati ottenuti dopo il trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato (tabella 5.18) sono stati messi a confronto con i risultati ottenuti sui campioni trattati con H_2O_2 , piuttosto che con i risultati dei campioni non trattati. Il confronto tra campioni entrambi privi della sostanza organica, e quindi più simili tra loro per numero atomico medio, è sembrato, infatti, più corretto, sebbene non si possa escludere che il confronto tra campioni, sebbene in maniera inferiore, risenta comunque degli "effetti matrice e concentrazione". Dopo l'estrazione in ammonio acetato, si osserva, nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$, una minore quantità di SiO_2 e CaO e, nella frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, un più basso contenuto di SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO e NiO . Per tutti i campioni, eccetto P2 (5-14 cm) $< 2.0 \mu\text{m}$, il rapporto molare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ è più basso di quello misurato dopo il solo trattamento con H_2O_2 . Dal confronto tra le due serie di analisi, sembrerebbe che i trattamenti effettuati per la distruzione della sostanza organica e l'estrazione degli elementi ad essa associati, abbiano avuto anche un effetto, seppur minimo, sulla frazione minerale. L'abbassamento del rapporto molare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ spingerebbe ad ipotizzare che i minerali 2:1 siano risultati più vulnerabili ai trattamenti, rispetto ai minerali 1:1.

Le analisi degli estratti in ammonio acetato (tabella 5.19) sembrano confermare l'ipotesi di una parziale dissoluzione di minerali in seguito al trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato. Infatti, negli estratti si ritrovano Si (0.18-0.4%), Al (0.39-0.70%) e Fe (0.02-0.14%). Le concentrazioni di tali elementi in soluzione sono più elevate negli estratti della frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$, indicando che i minerali che costituiscono questa frazione hanno

subito una maggiore dissoluzione, rispetto all'insieme dei minerali della frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$.

Tabella 5.16. Quantità di macroelementi, espresse come % in peso degli ossidi, misurate al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche <2.0 µm e <0.1 µm, dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15), non sottoposte a trattamento.

sotto posto a trattamento:															
Campione	profondità	Ø	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	$\frac{\text{SiO}_2^{(*)}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	
	cm	µm	%												
P1	0 - 5	< 2.0	34.67	21.12	6.67	6.35	1.44	0.33	1.37	0.16	0.78	0.03	0.10	2.79	
	5 - 8	< 2.0	37.97	21.34	6.36	5.40	2.42	0.53	1.97	0.15	0.81	0.13	0.05	3.02	
	8 - 60	< 2.0	42.34	21.08	8.15	3.34	1.66	0.43	2.06	0.22	0.92	0.02	0.11	3.41	
P2	0 - 5	< 2.0	37.45	22.10	6.66	3.62	1.25	0.66	1.96	0.28	1.55	0.07	0.04	2.88	
	5 -14	< 2.0	37.95	21.21	6.54	3.55	1.37	0.61	1.89	0.18	0.66	0.04	0.05	3.04	
C	0 -30	< 2.0	34.31	24.21	7.16	2.32	1.36	0.53	2.83	0.24	0.75	0.03	0.01	2.40	
S _E		< 2.0	30.25	19.67	7.01	4.18	1.20	0.35	1.47	0.30	0.71	0.10	0.04	2.61	
P1	0 - 8	< 0.1	28.28	26.67	6.82	2.10	0.96	0.19	1.15	0.06	0.73	0.12	0.05	1.80	
P2	0 - 5	< 0.1	30.71	26.98	6.72	2.79	1.18	0.12	1.07	0.24	0.60	0.04	0.03	1.93	
C	0 -30	< 0.1	31.05	28.31	6.78	1.70	0.84	0.09	0.78	0.10	0.64	0.02	0.02	1.86	
(*) rapporto molare SiO ₂ / Al ₂ O ₃															

^(*) rapporto molare SiO₂ / Al₂O₃

Tabella 5.17. Quantità di macroelementi, espresse come % in peso degli ossidi, misurate al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche <2.0 µm e <0.1 µm, dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15), separate dopo trattamento con H₂O₂.

rapporto molare con Al ₂ O ₃															
Campione	profondità	Ø	%												SiO ₂ ^(*) Al ₂ O ₃
			cm		µm										
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	
P1	0 - 5	< 2.0	43.95	24.48	7.15	4.11	1.78	0.53	2.49	0.03	0.71	0.17	0.09	3.05	
	5 - 8	< 2.0	42.74	25.16	8.03	4.91	2.17	0.45	1.61	0.26	0.99	0.19	0.01	2.88	
	8 - 60	< 2.0	47.09	22.43	7.03	4.82	2.13	0.36	2.07	0.25	1.30	0.05	0.08	3.56	
P2	0 - 5	< 2.0	46.88	24.36	7.00	3.82	2.06	0.99	2.50	0.27	0.72	0.09	0.04	3.27	
	5 -14	< 2.0	45.32	25.19	7.42	3.19	2.17	0.93	3.22	0.33	0.93	0.11	0.03	3.05	
C	0 -30	< 2.0	44.56	27.77	8.06	3.42	1.50	0.62	2.08	0.20	0.92	0.03	0.11	2.72	
S _E		< 2.0	44.61	24.34	7.87	4.42	1.98	0.61	2.24	0.26	0.85	0.33	0.02	3.11	
P1	0 - 8	< 0.1	42.65	33.32	8.38	1.28	1.09	0.18	1.31	0.09	0.82	0.03	0.07	2.17	
P2	0 - 5	< 0.1	43.30	31.05	7.56	2.30	1.39	0.12	1.32	0.32	0.62	0.07	0.13	2.37	
C	0 -30	< 0.1	43.69	35.48	7.36	1.38	0.95	0.11	0.91	0.21	0.74	0.02	0.18	2.09	
(*) rapporto molare SiO ₂ / Al ₂ O ₃															

(*) rapporto molare SiO₂ / Al₂O₃

Tabella 5.18. Quantità di macroelementi, espresse come % in peso degli ossidi, misurate al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche <2.0 µm e <0.1 µm, dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15), dopo trattamento con H₂O₂ ed estrazione in ammonio acetato.

Campione	profondità	Ø	%													$\frac{\text{SiO}_2^{(*)}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
			cm	µm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	
P1	0 - 5	< 2.0	36.00	26.25	8.04	1.37	1.44	0.66	2.08	0.09	1.15	0.08	0.06	2.33		
	5 - 8	< 2.0	36.34	24.52	7.65	0.73	1.53	0.70	2.75	0.11	0.93	0.04	0.00	2.52		
	8 - 60	< 2.0	37.67	24.64	8.01	1.09	1.65	0.62	2.35	0.18	1.38	0.01	0.01	2.59		
P2	0 - 5	< 2.0	38.53	23.44	8.58	1.35	1.82	0.56	2.18	0.14	1.04	0.01	0.02	2.79		
	5 - 14	< 2.0	41.61	21.76	7.16	1.11	1.14	0.59	2.54	0.12	0.80	0.03	0.05	3.25		
C	0 - 30	< 2.0	36.78	26.12	7.84	1.86	1.39	0.62	2.34	0.19	0.98	0.01	0.03	2.39		
S _E		< 2.0	38.63	22.70	10.23	2.30	2.70	0.43	2.06	0.14	1.04	0.03	0.00	2.89		
P1	0 - 8	< 0.1	34.21	29.61	8.05	0.11	1.05	0.14	1.15	0.02	0.67	0.06	0.02	1.96		
P2	0 - 5	< 0.1	34.18	27.76	8.04	0.21	1.22	0.11	1.34	0.09	0.82	0.00	0.01	2.09		
C	0 - 30	< 0.1	33.23	30.49	7.12	0.14	0.84	0.09	0.88	0.11	0.63	0.00	0.04	1.85		

(*) rapporto molare SiO₂ / Al₂O₃

Tabella 5.19. Quantità di Si, Al e Fe estratti in ammonio acetato, dalle frazioni granulometriche $<2.0\ \mu\text{m}$ e $<0.1\ \mu\text{m}$ dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15).

Campione	profondità cm	\varnothing μm	Si			Al			Fe		
			%			%			%		
P1	0 - 5	< 2.0	0.38			0.59			0.13		
	5 - 8	< 2.0	0.26			0.41			0.08		
	8 - 60	< 2.0	0.22			0.32			0.02		
P2	0 - 5	< 2.0	0.18			0.34			0.02		
	5 - 14	< 2.0	0.19			0.33			0.02		
C	0 - 30	< 2.0	0.21			0.39			0.04		
S_E		< 2.0	0.24			0.49			0.11		
P1	0 - 8	< 0.1	0.44			0.70			0.14		
P2	0 - 5	< 0.1	0.38			0.54			0.03		
C	0 - 30	< 0.1	0.37			0.54			0.10		

5.3.2.5.2 Elementi in traccia

Nelle figure 5.23.a,b,c,d sono riportate le quantità di Cu, Cr, Ni e Zn misurate al SEM/WDS in campioni selezionati delle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$, separate da suoli e sedimento, senza alcun trattamento (NT) e dopo i trattamenti con H_2O_2 (H_2O_2) e con H_2O_2 più ammonio acetato ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$).

Il contenuto di Cu misurato nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ dei campioni non trattati va da 129 mg kg^{-1} (P1 0-5 cm) a 735 mg kg^{-1} (P2 0-5 cm) (figura 5.23.a.). In entrambi i profili, l'elemento risulta più concentrato nell'orizzonte Ap (P1 8-60 e P2 0-5 cm). Tale risultato conferma l'esistenza di un nesso tra la contaminazione da Cu e le pratiche agricole. Nel sedimento l'elemento ammonta a 156 mg kg^{-1} . Anche questo risultato conferma che la contaminazione da Cu non è legata alle esondazioni del torrente Solofrana. Le quantità di Cu misurate nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$ ($180 - 865 \text{ mg kg}^{-1}$), sono maggiori o uguali, rispetto a quelle rilevate nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$.

In seguito al trattamento con H_2O_2 , si osserva una diminuzione delle quantità di Cu misurate, con la sola eccezione del campione P1 (0-5 cm) $< 2.0 \mu\text{m}$. La variazione oscilla tra +14% e -61% del contenuto misurato nei campioni non trattati e le maggiori differenze si osservano nei campioni il cui contenuto di Cu risulta più elevato. L' "effetto matrice", sembra prevalere nettamente sull' "effetto concentrazione".

I risultati ottenuti dopo il trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato sono stati messi a confronto con i risultati ottenuti sui campioni trattati con H_2O_2 , piuttosto che con i risultati dei campioni non trattati, tenuto conto delle considerazioni, già fatte per i macroelementi, circa gli "effetti matrice e concentrazione". Dopo l'estrazione in ammonio acetato, si osserva una riduzione del contenuto di Cu pari al 16-53%. La variazione è più consistente nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ dell'orizzonte Ap di entrambi i profili (P1 8-60 e P2 0-5 cm) e nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$ di P2 (0-5 cm). In entrambe le frazioni granulometriche del suolo controllo C e nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$ di P1 (0-8 cm), la quantità di Cu misurata dopo l'estrazione con ammonio acetato risulta maggiore della rispettiva quantità misurata dopo il solo trattamento con H_2O_2 . In ogni caso, le analisi degli estratti in ammonio acetato (tabella 5.20) mostrano che in tutti i campioni delle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ si è avuta una perdita di Cu e che, così come riscontrato al SEM/WDS, il calo maggiore si è avuto nelle frazioni $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ di P2 (0-5 cm), che risultavano avere le maggiori quantità assolute di Cu. Escludendo i campioni in cui il contenuto di Cu associato alle frazioni $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ aumentava dopo l'estrazione in ammonio acetato, le quantità di Cu estratte in ammonio acetato (tabella

5.20) risultano correlate positivamente con le misure effettuate al SEM/WDS ($p < 0.05$, $r = 0.81$).

I risultati ottenuti indicano un'associazione del Cu con la sostanza organica, confermando quanto osservato mediante estrazioni chimiche sequenziali su campioni di terra fine di suoli inondati, in cui il 25-35% del Cu risultava legato alla sostanza organica (figura 5.2). Il Cu, d'altronde, ha un'elevata affinità per la sostanza organica, tanto che, in genere, la quantità di Cu nella frazione organica del suolo risulta più alta di quella degli altri elementi in traccia, anche quando le quantità assolute di Cu sono basse (McGrath *et al.*, 1998).

Il contenuto di Cr misurato nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ dei campioni non trattati oscilla tra 80 mg kg^{-1} (C) e 968 mg kg^{-1} (P1 5-8 cm) nel suolo, mentre nel sedimento arriva a 1263 mg kg^{-1} (figura 5.23.b.). In entrambi i profili, l'elemento presenta la concentrazione più elevata nell'orizzonte sottosuperficiale, probabilmente dovuta, almeno in parte, ad una migrazione dall'orizzonte di superficie. Nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$, si osserva una concentrazione di Cr maggiore che nei rispettivi campioni della frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ ($84\text{-}726 \text{ mg kg}^{-1}$). I risultati ottenuti confermano che la contaminazione da Cr deriva dai sedimenti del torrente Solofrana.

In seguito al trattamento con H_2O_2 , nella maggior parte dei campioni, si rileva una quantità di Cr più alta di quella osservata nei campioni non trattati, con una variazione che oscilla tra +99% e -32%. A differenza di quanto osservato per il Cu, nel caso del Cr l'“effetto concentrazione” sembra prevalere sull' “effetto matrice”.

Confrontando i risultati ottenuti dopo il trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato con quelli ottenuti sui campioni trattati con H_2O_2 , in tutti i campioni si osserva una riduzione del contenuto di Cr pari al 24-86% nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ ed al 10-66% nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$. La riduzione più consistente si ha nel sedimento, mentre le perdite minori si riscontrano nel suolo controllo.

Le quantità di Cr misurate negli estratti (tabella 5.20) risultano più basse di quelle ottenute al SEM/WDS, sui campioni trattati con H_2O_2 , per differenza tra le quantità misurate prima e dopo l'estrazione con ammonio acetato. Le due serie di dati, comunque, messe a confronto, mostrano lo stesso andamento e risultano ben correlate tra loro ($p < 0.05$, $r = 0.91$).

I risultati ottenuti al SEM/WDS suggeriscono che il Cr, estratto dopo trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato, più che alla sostanza organica libera, sia associato a complessi organo-minerali. Quest'ipotesi, inoltre, è più coerente con i risultati esistenti in letteratura. Il Cr, infatti, è adsorbito principalmente dagli ossidi di Fe e Mn e dai minerali argillosi, sia quando si trova in forma esavalente (Stollenwerk e Grove, 1985; Zachara *et al.*, 1987; Zachara *et al.*,

1988; Zachara *et al.*, 1989) che quando è presente in forma trivalente (Grove ed Ellis, 1980; Palmer e Wittbrodt, 1991; Davis e Olsen, 1995), ma è stato anche osservato che l'adsorbimento del Cr aumenta al crescere del contenuto di sostanza organica presente nel suolo (Bradl, 2004).

Il contenuto di Ni misurato nelle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ dei campioni non trattati è compreso tra 38 e 68 mg kg^{-1} (figura 5.23.c.). In seguito al trattamento con H_2O_2 , in tutti i campioni eccetto P1 (0-5 cm) $< 2.0 \mu\text{m}$, si osserva una quantità di Ni maggiore di quella misurata nei campioni non trattati. La variazione oscilla tra +39% e -12% del contenuto iniziale. Come riscontrato per il Cr, anche per il Ni l'“effetto concentrazione” sembra prevalere sull' “effetto matrice”. In molti campioni il contenuto di Ni misurato risulta ancora maggiore dopo l'estrazione con ammonio acetato. Questo fenomeno, insieme con la bassa significatività di molte delle variazioni osservate dopo il trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato, rendono difficile un'interpretazione dei risultati ottenuti. In ogni caso, la scarsa significatività delle variazioni osservate è in accordo con i risultati di estrazioni chimiche sequenziali condotte su campioni di terra fine di suoli inondati, che avevano mostrato che circa il 90% del Ni era associato frazione minerale residua, indicando un'origine prevalentemente geochimica dell'elemento.

Il contenuto di Zn misurato nella frazione granulometrica $< 2.0 \mu\text{m}$ dei campioni non trattati va da 102 mg kg^{-1} (P1 0-5 cm) a 297 mg kg^{-1} (P2 5-14 cm) (figura 5.23.d.). In entrambi i profili, l'elemento è più concentrato nell'orizzonte sottosuperficiale. Nel sedimento il contenuto di Zn è pari a 178 mg kg^{-1} . Nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$, la quantità di Zn è maggiore che nei rispettivi campioni della frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ (306-721 mg kg^{-1}).

In seguito al trattamento con H_2O_2 , nelle frazioni $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ di tutti i campioni di superficie, si osserva una quantità di Zn maggiore di quella misurata nei campioni non trattati (fino al 166% in più), mentre negli altri casi non si osservano variazioni significative. Come riscontrato per il Cr e per il Ni, anche per lo Zn l'“effetto concentrazione” sembra prevalere sull' “effetto matrice”. Confrontando i risultati ottenuti dopo il trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato con quelli ottenuti sui campioni trattati con H_2O_2 , in tutti i campioni si osserva una riduzione del contenuto di Zn pari al 2-42% nella frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ ed al 23-50% nella frazione $< 0.1 \mu\text{m}$. I risultati ottenuti suggeriscono che lo Zn estratto dopo trattamento con H_2O_2 più ammonio acetato sia associato prevalentemente a complessi organo-minerali.

Tenuto conto della quantità percentuale della frazione $< 2.0 \mu\text{m}$ rispetto alla terra fine, è stato calcolato il contributo di tale frazione al contenuto totale di elementi in traccia presente nella terra fine (tabella 5.21). Tale frazione granulometrica, che costituisce il 27-38% della terra

fine, contribuisce notevolmente al contenuto totale di Cu (54-96%), Cr (57-93%), Ni (20-38%) e Zn (34-88%).

Le analisi al SEM/WDS hanno mostrato concentrazioni elevate di elementi in traccia anche nella frazione granulometrica $< 0.1 \mu\text{m}$. Considerate le dimensioni colloidali delle particelle costituenti tale frazione, pur tenendo conto del fatto che essa costituisce una percentuale molto piccola della terra fine e che l'azione cementante di ossidi di Fe ed Al e della sostanza organica può favorire la flocculazione delle particelle colloidali, non va sottovalutata l'ipotesi di un possibile lento trasporto in profondità dei metalli in traccia associati a tale frazione. L'osservazione delle sezioni sottili di suolo ha evidenziato fenomeni di traslocazione di materiali fini e dei metalli in traccia ad essi associati nei primi centimetri della superficie del suolo, ma non sono state trovate evidenze di trasporto di metalli associati a colloidali a più elevate profondità. Ciò non esclude che nel lungo periodo, in seguito a periodici e rilevanti flussi idrici lungo il profilo, possa verificarsi una lenta, ma progressiva traslocazione di metalli in traccia associati a colloidali anche ad elevate profondità. In letteratura numerosi studi hanno evidenziato che la migrazione di particelle colloidali disperse in fase acquosa attraverso i macropori e le fessurazioni del suolo possono contribuire in maniera significativa alla mobilità dei metalli in traccia, favorendone la migrazione anche a profondità considerevoli (Mills *et al.*, 1991; Plus e Powell, 1992; Liang e McCarthy, 1995; Ouyang *et al.*, 1996; Ryan e Elimelech, 1996).

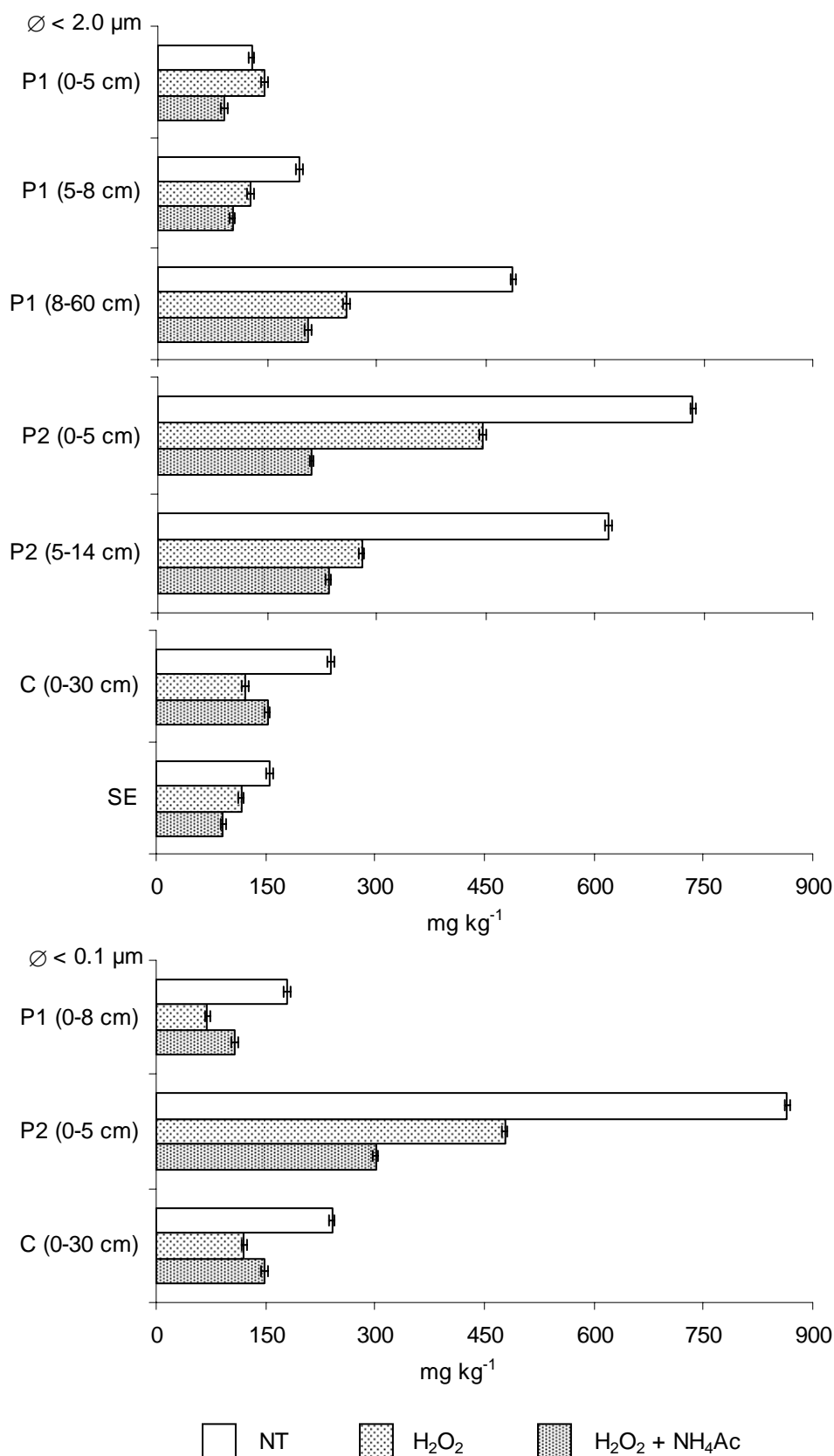


Figura 5.23.a. Quantità di Cu misurate al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15), prima e dopo i trattamenti con H_2O_2 e con H_2O_2 + ammonio acetato.

NT = non trattato; H_2O_2 = trattato con H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$ = trattato con H_2O_2 + ammonio acetato

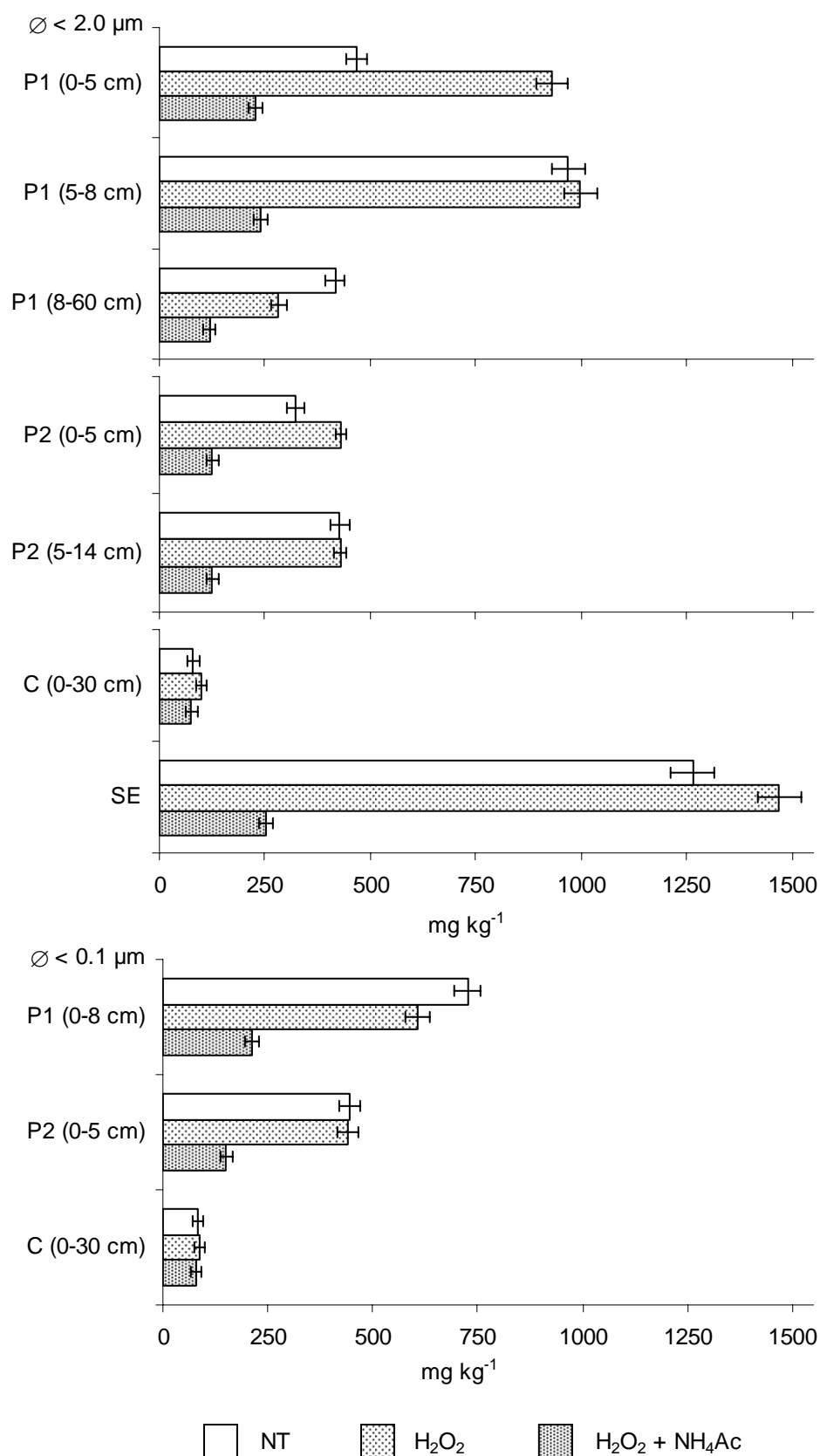


Figura 5.23.b. Quantità di Cr misurate al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche < 2.0 µm e < 0.1 µm dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15), prima e dopo i trattamenti con H₂O₂ e con H₂O₂ + ammonio acetato. NT = non trattato; H₂O₂ = trattato con H₂O₂; H₂O₂ + NH₄Ac = trattato con H₂O₂ + ammonio acetato

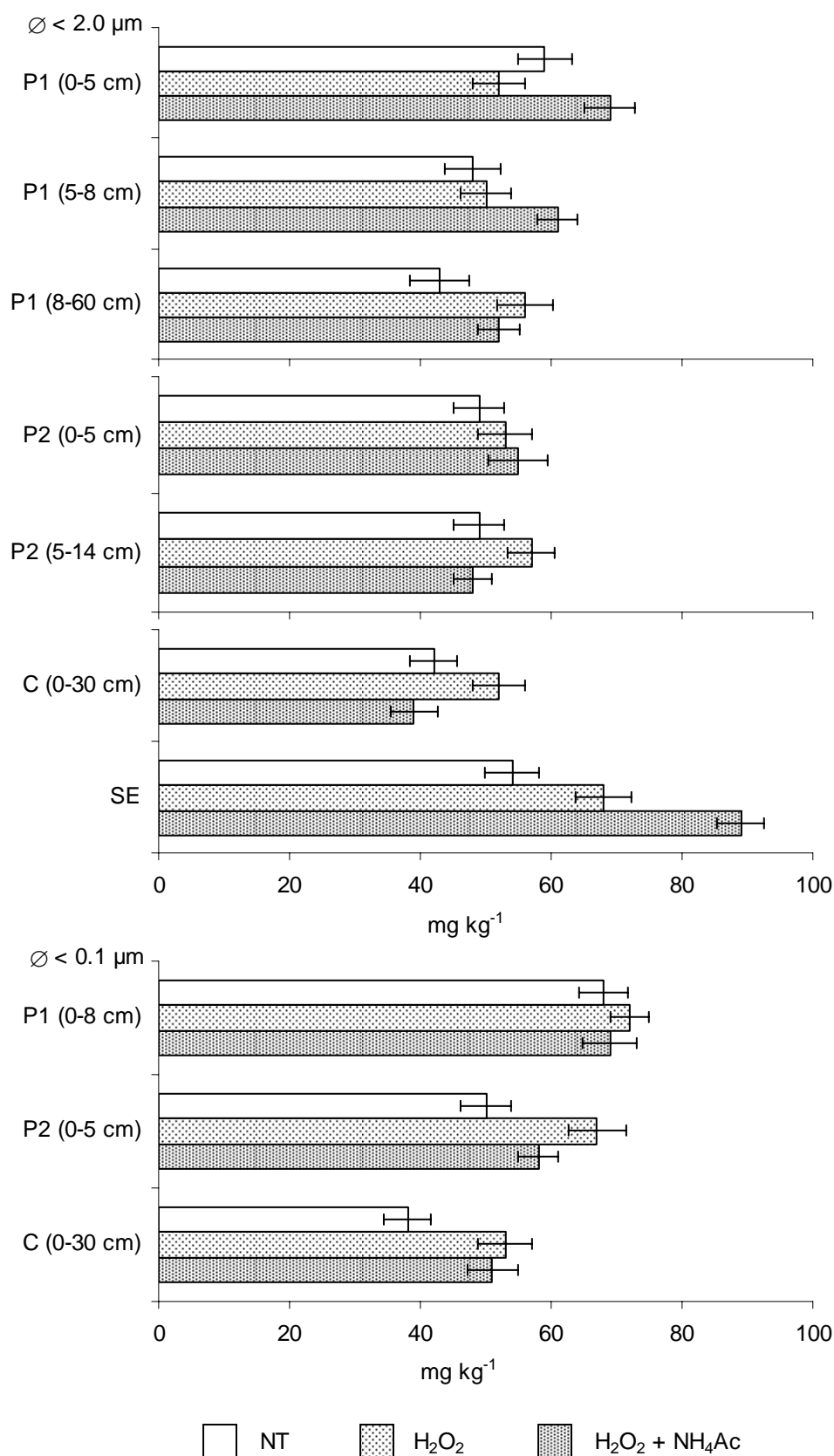


Figura 5.23.c. Quantità di Ni misurate al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche $< 2.0 \mu\text{m}$ e $< 0.1 \mu\text{m}$ dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15), prima e dopo i trattamenti con H_2O_2 e con H_2O_2 + ammonio acetato.
 NT = non trattato; H_2O_2 = trattato con H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$ = trattato con H_2O_2 + ammonio acetato

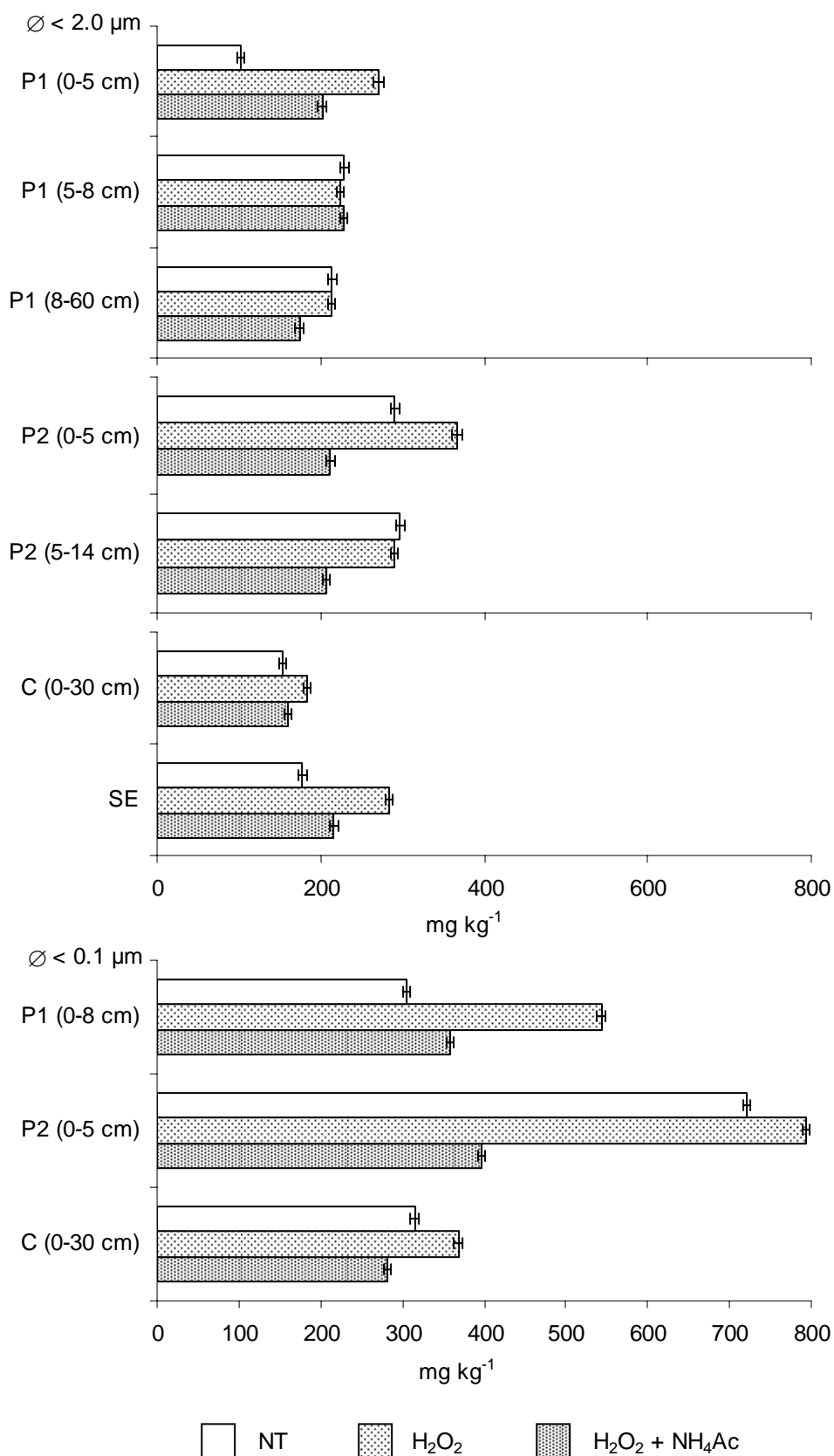


Figura 5.23.d. Quantità di Zn misurate al SEM/WDS nelle frazioni granulometriche < 2.0 μm e < 0.1 μm dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15), prima e dopo i trattamenti con H₂O₂ e con H₂O₂ + ammonio acetato.
 NT = non trattato; H₂O₂ = trattato con H₂O₂; H₂O₂ + NH₄Ac = trattato con H₂O₂ + ammonio acetato

Tabella 5.20. Quantità di Cu e Cr estratti in ammonio acetato dalle frazioni granulometriche $<2.0\ \mu\text{m}$ e $<0.1\ \mu\text{m}$ dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15).

Campione	profondità cm	\varnothing μm	Cu	Cr
			mg kg ⁻¹	
P1	0 - 5	< 2.0	38.8	158.8
	5 - 8	< 2.0	67.0	268.8
	8 - 60	< 2.0	152.9	93.7
P2	0 - 5	< 2.0	226.1	129.4
	5 -14	< 2.0	205.0	142.6
C	0 -30	< 2.0	52.0	1.2
S_E		< 2.0	43.0	434.8
P1	0 - 8	< 0.1	43.3	215.7
P2	0 - 5	< 0.1	237.1	132.8
C	0 -30	< 0.1	50.9	0.8

Tabella 5.21. Percentuale della frazione granulometrica $< 2.0\ \mu\text{m}$ dei suoli P1, P2 e C e del sedimento S_E (per le sigle vedi tabella 5.15) rispetto alla terra fine e quantità di elementi in traccia, espresse come % del contenuto totale misurato nella terra fine.

Campione	profondità cm	frazione $< 2.0\ \mu\text{m}$	Cu	Cr	Ni	Zn
			%			
P1	0 - 5	36	61	77	38	34
	5 - 8	32	60	93	26	68
	8 - 60	38	77	84	20	88
P2	0 - 5	32	96	69	28	55
	5 -14	27	54	76	38	50
C	0 -30	32	70	57	33	60
S_E		38	61	89	30	47

5.4 ESPERIMENTI DI AGGIUNTA AL SUOLO DI Cr E Zn

5.4.1 Esperimento di aggiunta al suolo di Cr

Questo esperimento ha interessato il suolo C_E, situato in un'area non esposta ad inondazioni del torrente Solofrana e mai irrigato con acque contaminate. Campioni di terra fine sono stati trattati con quantità crescenti di Cr (0, 50, 100 e 500 mg kg⁻¹), al fine di valutare le modalità di ritenzione di tale elemento mediante analisi della distribuzione tra le diverse forme geochimiche del Cr e degli altri elementi in traccia da parte dei suoli della Valle della Solofrana.

Il contenuto totale di Cr nel suolo, dopo le aggiunte, risulta inferiore alla somma della quantità misurata prima dei trattamenti e della quantità addizionata al suolo (figura 5.24), indicando una probabile perdita di parte dell'elemento durante i trattamenti. In ogni caso, nonostante le perdite, il contenuto totale di Cr misurato nel suolo risulta ben correlato con le quantità dell'elemento aggiunte al suolo ($p < 0.05$, $r = 1.0$).

Nella figura 5.25 sono riportate le quantità di Cr estratte in sequenza, prima e dopo i trattamenti, espresse in mg kg⁻¹ ed in percentuale del totale cumulato.

La quantità di Cr misurata nella frazione ossidabile aumenta progressivamente al crescere del contenuto totale di Cr nel suolo, passando da 158 a 476 mg kg⁻¹, indicando che il Cr aggiunto al suolo si lega principalmente ai complessi organo-minerali ed alla sostanza organica. In seguito ai trattamenti, si riscontra anche un lieve incremento delle forme occluse negli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (da 11 a 72 mg kg⁻¹), in accordo con l'elevata affinità del Cr per tali minerali (Grove e Ellis, 1980; Zachara *et al.*, 1987), e delle forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati (da 1 a 9 mg kg⁻¹). Le quantità di Cr estratte in ciascuna delle tre frazioni sono ben correlate con le quantità di Cr aggiunte al suolo ($p < 0.05$, $r = 1.0$).

Se gli stessi risultati vengono espressi come percentuale del contenuto totale di Cr nel suolo, si osserva che tutte e tre le frazioni (HOAc-estraibile, riducibile ed ossidabile) continuano ad aumentare progressivamente con l'aggiunta di Cr a discapito della frazione residua, la cui percentuale si riduce. I risultati ottenuti mostrano che il Cr aggiunto al suolo si ripartisce tra le forme facilmente e/o potenzialmente disponibili. Ciò è in accordo con osservazioni sperimentali su suoli contaminati, che hanno evidenziato che i metalli in traccia di origine antropogenica sono presenti nel suolo in forme più facilmente mobili e potenzialmente più disponibili biologicamente, rispetto ai metalli in traccia di origine litogenica o pedogenetica (Kabata-Pendias, 1993; Chlopecka *et al.*, 1996).

L'aggiunta di Cr al suolo non influisce sulla distribuzione geochimica di Cu, Ni, Zn, Al, Fe e Mn (figura 5.26). Il Cu è associato prevalentemente ai minerali residui (39%), alla componente organica (38%), e, in misura inferiore, agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (20%). Le forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati rappresentano appena il 3% del totale. Ni, Zn, Fe e Mn sono concentrati prevalentemente nella frazione minerale residua (91, 61, 87 e 53% rispettivamente) e, in misura minore, nella frazione riducibile (9, 20, 10 e 34% rispettivamente). Lo Zn ed il Mn, inoltre, risultano presenti in percentuali non trascurabili anche nella frazione HOAc-estraibile (10 e 9% rispettivamente) e in quella ossidabile (9 e 4% rispettivamente). L'Al è concentrato prevalentemente nella frazione riducibile (55%) e, in misura inferiore, in quella ossidabile (35%) ed in quella residua (9%).

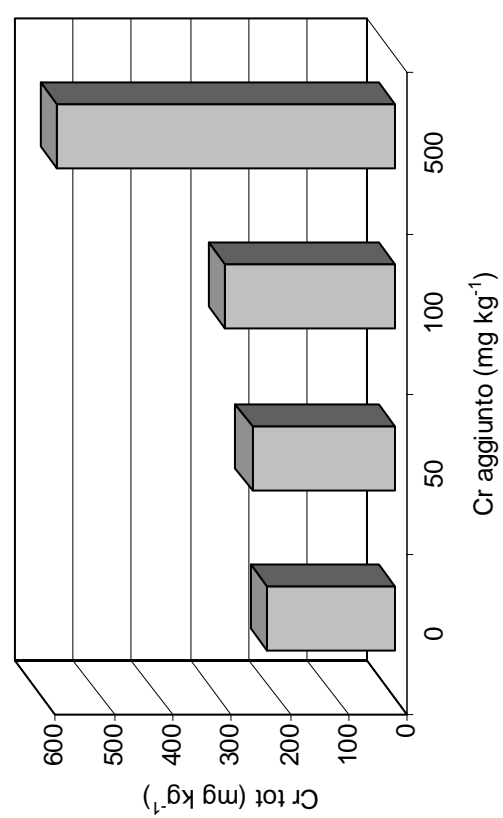


Figura 5.24. Contenuto totale di Cr misurato nel suolo C_E prima e dopo aggiunte di quantità crescenti di Cr

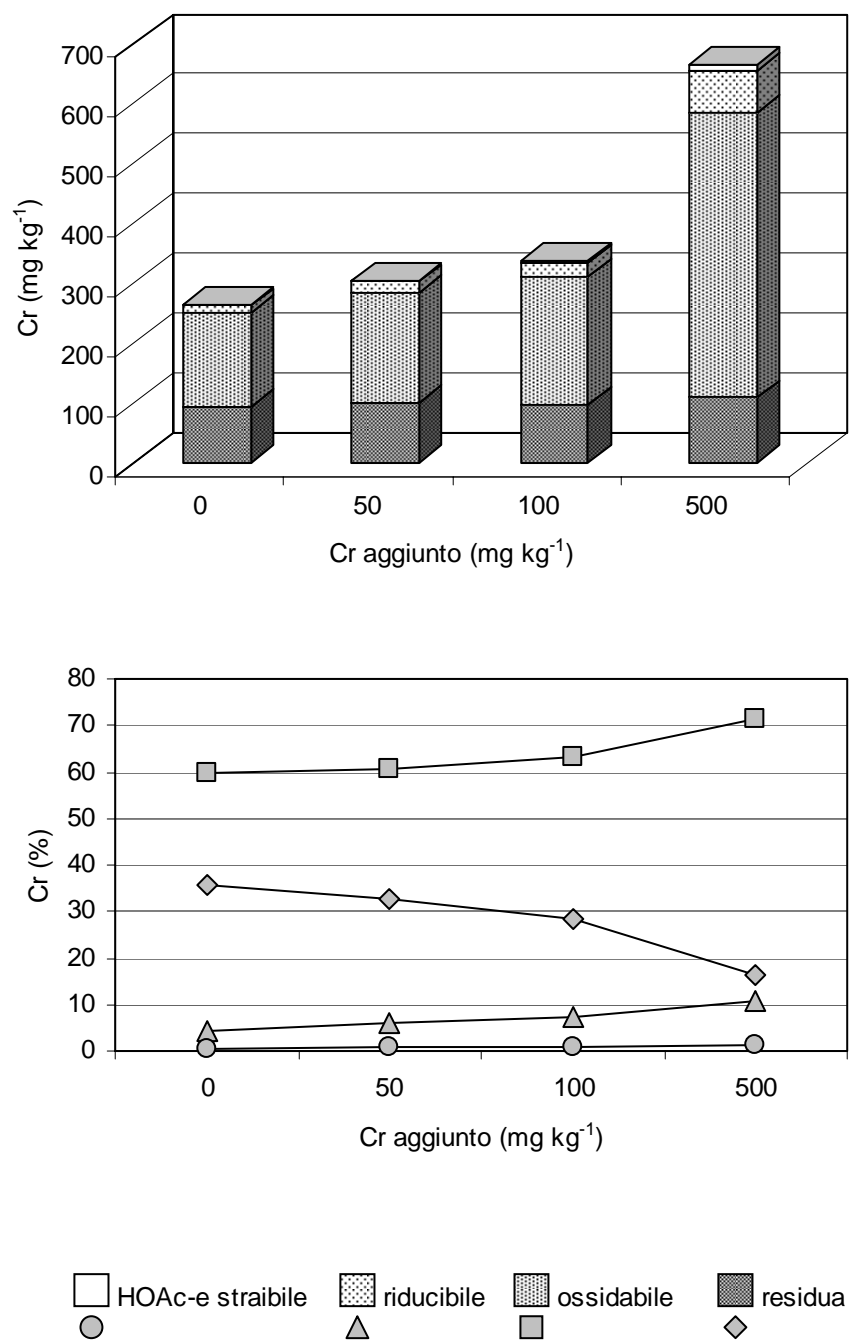


Figura 5.25. Quantità di Cr estratte in sequenza dal suolo C_E, prima e dopo aggiunte di Cr, espresse in mg kg⁻¹ ed in % del totale cumulato.

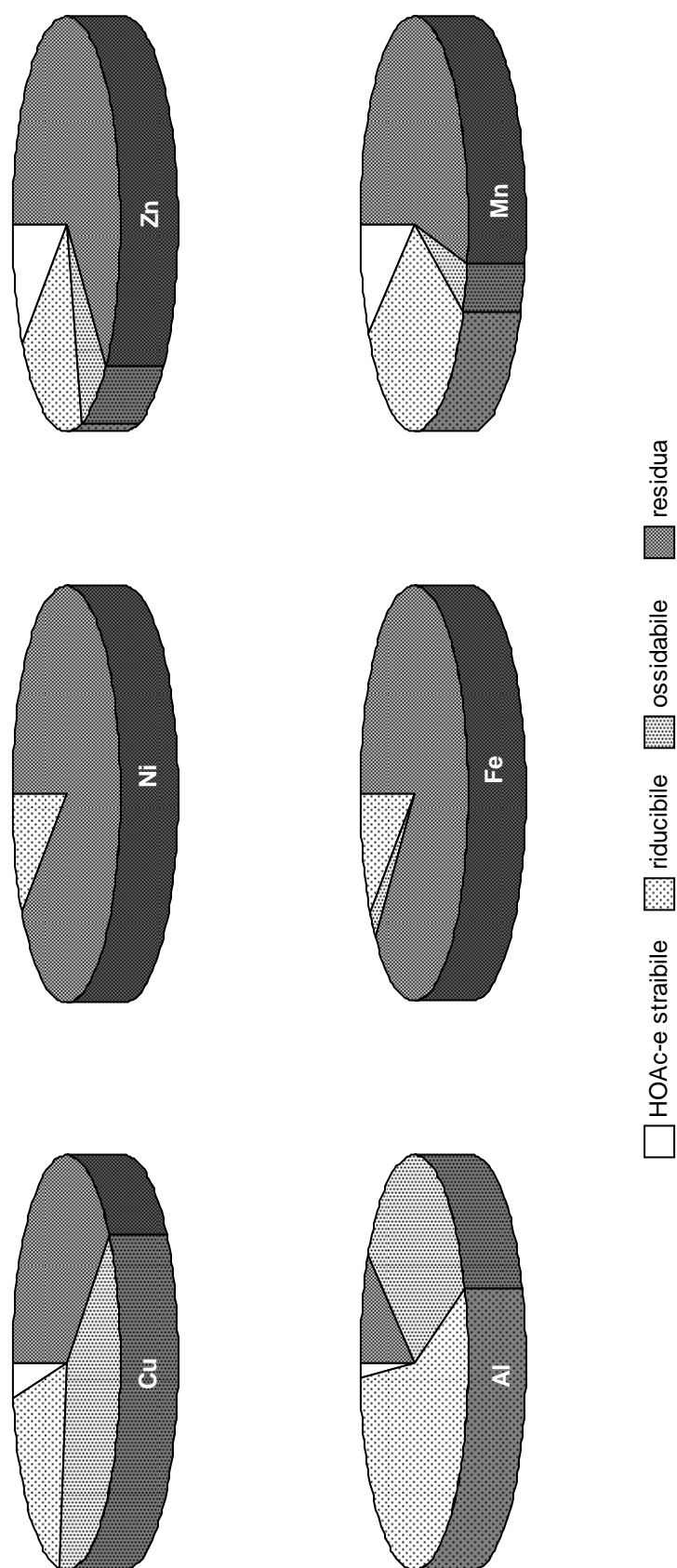


Figura 5.26. Quantità medie di Cu, Ni, Zn, Al, Fe e Mn estratte in sequenza dal suolo C_E , prima e dopo aggiunte di Cr.

5.4.2 Esperimento di aggiunta al suolo di Zn

Questo esperimento ha interessato l'orizzonte superficiale dei suoli P1 (soggetto a periodiche inondazioni del Solofrana), P2 (irrigato con acque contaminate) e C (non esposto ad inondazioni del torrente Solofrana e mai irrigato con acque contaminate). Campioni di terra fine sono stati trattati con quantità crescenti di Zn (0, 100, 200, 400 e 1000 mg kg⁻¹). Sono state analizzate sia la fase liquida del suolo, che la terra fine, al fine di valutare in laboratorio l'effetto degli apporti antropici di Zn sulle forme geochemiche dell'elemento, sulla ripartizione tra fase solida e fase liquida del suolo e sulla disponibilità biologica.

5.4.2.1 *Forme geochemiche di Zn, Cu e Cr prima e dopo le aggiunte di Zn al suolo*

I suoli P2 e C sono stati sottoposti ad estrazioni chimiche sequenziali, prima e dopo le aggiunte di Zn. Nella figura 5.27 sono riportate le quantità di Zn estratte in sequenza, espresse in mg kg⁻¹ ed in percentuale del totale cumulato.

Lo Zn aggiunto al suolo si distribuisce preferenzialmente nelle forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati (frazione HOAc-estraibile) e nelle forme occluse negli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (frazione riducibile). Le quantità di Zn associate a tali forme, infatti, aumentano al crescere del contenuto totale di Zn nel suolo. Allo stesso tempo, si osserva anche un leggero incremento dello Zn legato alla componente organica (frazione ossidabile). Le quantità di Zn estratte in ciascuna delle tre frazioni sono ben correlate con le quantità di Zn aggiunte al suolo ($r \geq 0.89$, $p < 0.05$). L'elevata quantità di elementi in traccia presenti in forme facilmente e/o potenzialmente disponibili è una caratteristica comunemente osservata nei suoli soggetti ad apporti antropici di elementi in traccia (Kabata-Pendias, 1993; Chlopecka *et al.*, 1996).

Se gli stessi risultati vengono espressi come percentuale del contenuto totale di Zn nel suolo, si osserva che la quantità HOAc-estraibile continua ad aumentare progressivamente con l'aggiunta di Zn ($r \geq 0.96$, $p < 0.05$), mentre la quantità occlusa negli ossidi di Fe e Mn, dopo l'aggiunta al suolo di 400 mg kg⁻¹ di Zn, inizia a decrescere, indicando una probabile saturazione dei siti di adsorbimento specifico presenti su tali minerali a carica variabile. La percentuale di Zn nelle frazioni ossidabile e residua si riduce al crescere delle quantità aggiunte al suolo ($r \leq -0.78$, $p < 0.05$).

Il totale cumulato delle quantità di Zn estratte in sequenza, prima e dopo i trattamenti, in P2 risulta maggiore della somma del contenuto totale originario del suolo più la quantità di Zn aggiunta, mentre in C risulta inferiore a tale somma.

L'aggiunta di Zn al suolo non influisce sulla distribuzione di Cu e Cr tra le diverse forme chimiche estratte in sequenza dai suoli P2 e C. Nella figura 5.28 è riportata la distribuzione media dei due elementi tra le diverse frazioni nei due suoli.

In entrambi i suoli, il Cu è associato prevalentemente alla componente organica (46% in P2 e 44% in C), agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (37% in P2 e 31% in C) e, in misura inferiore, ai minerali residui (13% in P2 e 22% in C). Le forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati rappresentano appena il 3-4% del totale.

La distribuzione del Cr tra le diverse frazioni è diversa per i due suoli. In P2, l'elemento risulta associato prevalentemente alla sostanza organica (58%) e, in misura inferiore, ai minerali residui (31%) e agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (11%). In C, il Cr si trova principalmente nei minerali residui (74%), in misura inferiore nella frazione riducibile (19%) e solo in piccola parte legato alla sostanza organica (7%). In entrambi i suoli, le forme HOAc-estraibili del Cr rappresentano una percentuale irrisoria del contenuto totale ($<0.0001\%$).

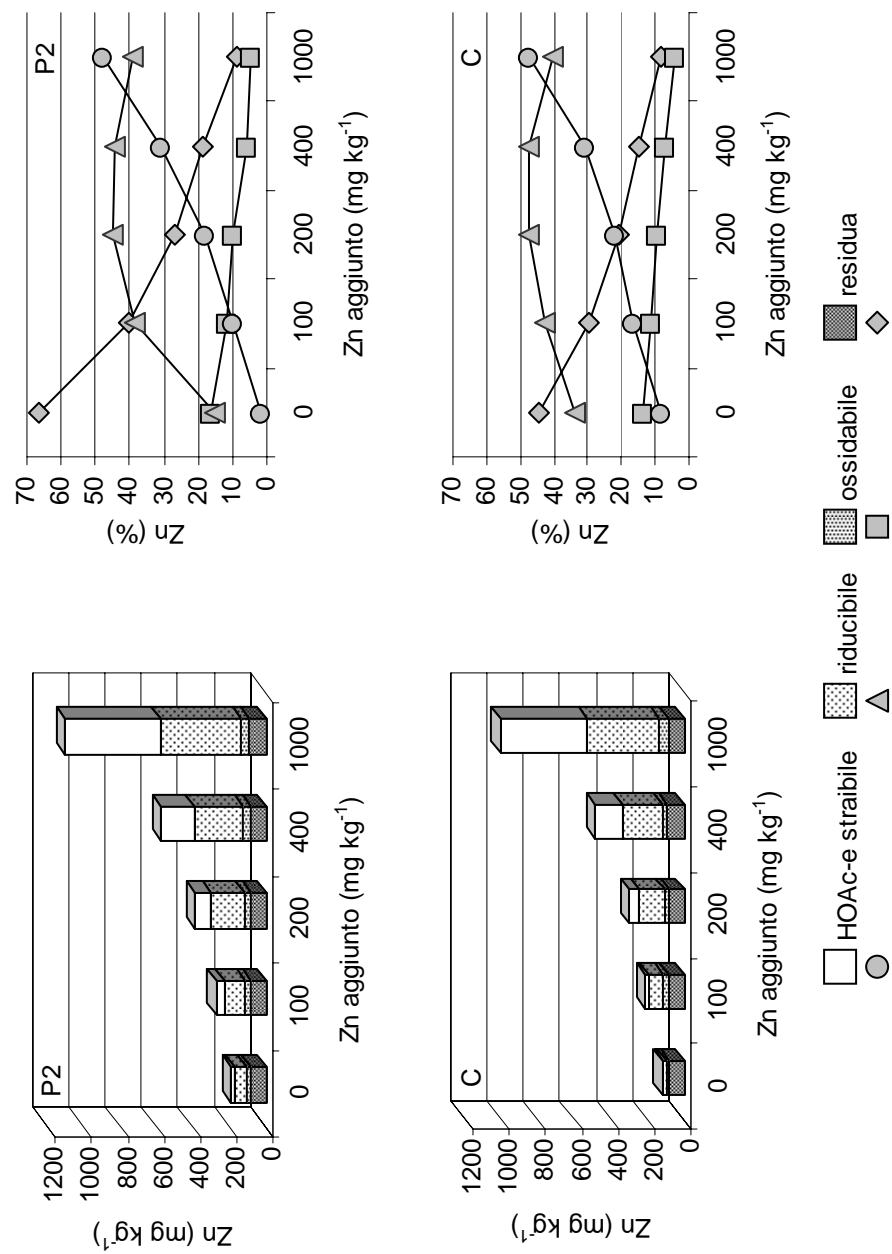


Figura 5.27. Quantità di Zn estratte in sequenza dai suoli P2 e C, prima e dopo le aggiunte di Zn, espresse in mg kg⁻¹ ed in % del totale cumulado.

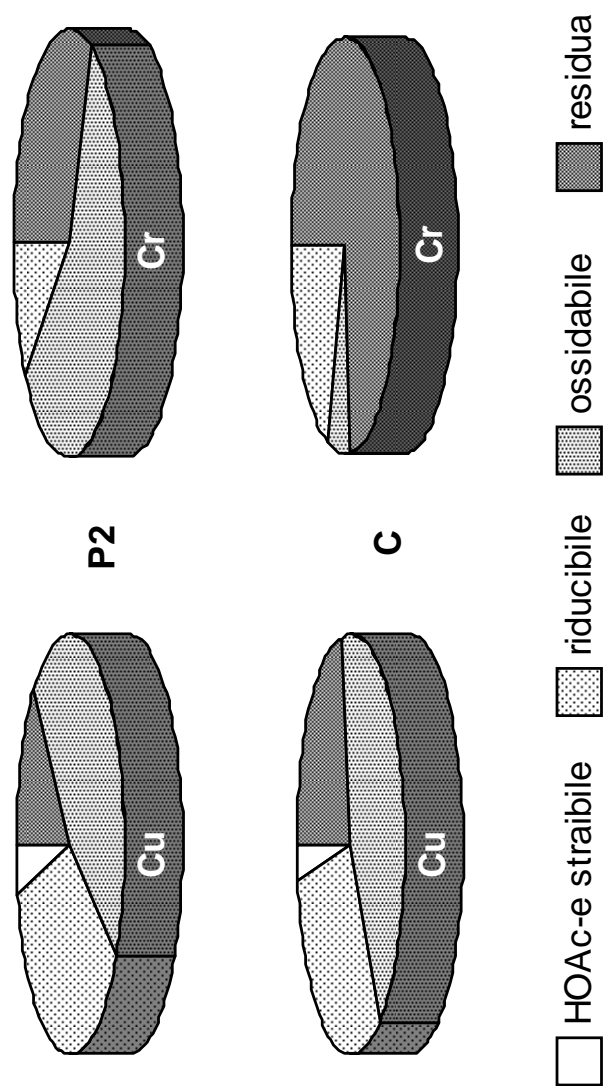


Figura 5.28. Quantità medie di Cu e Cr estratte in sequenza dai suoli P2 e C, prima e dopo le aggiunte di Zn.

5.4.2.2 Composizione chimica della fase liquida del suolo prima e dopo le aggiunte di Zn

Le principali proprietà chimiche della soluzione del suolo degli orizzonti di superficie dei suoli P1, P2 e C, prima e dopo aggiunta al suolo di quantità crescenti di Zn (0, 100, 200, 400 e 1000 mg kg⁻¹) sono illustrate nella tabella 5.22.

La fase liquida del suolo presenta un pH subalcalino (7.3-8.0), che tende a diminuire in seguito alle aggiunte di Zn ($r = -0.68$, $p < 0.01$). Il carbonio organico totale (TOC) è compreso tra 5.09 e 7.22 mg L⁻¹, tende anch'esso a diminuire con le aggiunte di Zn, ed è correlato positivamente con il pH della soluzione del suolo ($r = 0.75$, $p < 0.01$).

La concentrazione in soluzione dei cationi alcalini ed alcalino-terrosi aumenta progressivamente con le aggiunte di Zn (tabella 5.23) ($r \geq 0.68$, $p < 0.01$). Il Ca²⁺ risulta il principale catione di scambio dello Zn: tra i vari cationi, è quello che, in seguito alle aggiunte di Zn, mostra i maggiori incrementi ($r = 0.97$, $p < 0.001$). Seguono, in ordine decrescente, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺.

Al contrario dei cationi, gli anioni non mostrano variazioni regolari e significative della concentrazione in fase liquida, in seguito alle aggiunte di ZnSO₄. L'unica eccezione riguarda proprio lo ione SO₄²⁻, la cui concentrazione in soluzione, ovviamente, aumenta. Confrontando la concentrazione dello ione SO₄²⁻ in soluzione, prima delle aggiunte, con quella misurata dopo l'aggiunta di 100 mg L⁻¹ di Zn, si osserva che l'incremento minore si ha nel suolo con più elevato contenuto di C.O. e con più alte quantità di TOC in soluzione (P1), indicando che l'anione è adsorbito più facilmente. Ciò è in contrasto con quanto osservato da Nodvin *et al.* (1986), i quali avevano notato che la sostanza organica, ed in particolare il carbonio organico disciolto, hanno un effetto inibitorio sull'adsorbimento dello ione SO₄²⁻, in quanto competono per gli stessi siti di scambio. Tuttavia, le informazioni disponibili nel caso dei suoli P1, P2 e C non sono sufficienti per tirare conclusioni circa l'importanza della sostanza organica quale fattore che influenza l'adsorbimento del SO₄²⁻ nei suoli studiati. I risultati ottenuti, inoltre, non mostrano evidenze di adsorbimento specifico da parte di ossidi ed allofani, in quanto non si osserva un aumento del pH, che, in caso di adsorbimento specifico del SO₄²⁻, sarebbe causato dal rilascio in soluzione di OH⁻ ed OH₂ (Rajan, 1978).

Per quanto riguarda gli altri anioni, le concentrazioni in soluzione seguono il seguente ordine decrescente: Cl⁻ > NO₃⁻ > F⁻. Il contenuto di PO₄³⁻ è inferiore ai limiti di rilevanza strumentale in tutti i campioni.

Tabella 5.22. Proprietà della soluzione dei suoli P1, P2 e C, prima e dopo le aggiunte di Zn

Suolo	Zn aggiunto	pH	TOC	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
mg kg ⁻¹												
mg L ⁻¹												
P1 (0-5 cm)	0	8.0	7.22	17.9	17.5	154.6	34.3	0.4	27.5	1.3	bdl	114.5
	100	7.9	6.77	19.9	20.5	187.3	43.0	0.5	25.0	7.8	bdl	363.8
	200	7.9	6.38	20.3	22.7	216.4	51.2	0.5	26.2	9.4	bdl	>500
	400	7.7	6.30	25.3	25.1	370.6	72.3	0.5	23.4	7.8	bdl	>500
	1000	7.6	6.69	31.0	31.7	681.9	127.0	0.3	24.5	7.8	bdl	>500
P2 (0-5 cm)	0	7.8	5.77	9.4	15.3	99.3	31.3	0.5	22.2	13.7	bdl	84.5
	100	7.6	5.15	10.3	19.0	146.0	45.4	0.5	21.3	13.7	bdl	379.8
	200	7.5	4.96	12.1	22.5	199.1	65.2	0.5	20.4	13.7	bdl	>500
	400	7.6	5.48	12.6	26.5	372.8	94.3	0.4	21.7	14.6	bdl	>500
	1000	7.3	5.45	17.9	37.4	771.8	192.8	<0.1	20.6	14.6	bdl	>500
C (0-30 cm)	0	7.8	6.86	10.8	24.0	47.6	20.1	0.5	21.9	15.3	bdl	8.2
	100	7.6	5.70	12.1	31.3	93.6	32.0	0.4	21.8	16.0	bdl	293.9
	200	7.6	5.37	13.8	37.1	135.9	45.8	0.4	22.2	15.3	bdl	>500
	400	7.4	5.09	17.9	46.5	311.4	82.3	0.4	20.9	15.0	bdl	>500
	1000	7.4	5.80	25.1	76.6	578.9	158.3	<0.1	21.4	15.3	bdl	>500

bdl = inferiore ai limiti di rilevabilità strumentale

5.4.2.3 Disponibilità biologica dello Zn in soluzione

Nella figura 5.29 sono riportate le concentrazioni in soluzione di Zn totale e di Zn libero (Zn^{2+}) e la bioluminescenza di *Escherichia coli* HB101 pUCD607, prima e dopo le aggiunte di Zn al suolo.

In tutti i suoli, lo Zn totale in soluzione non è rilevabile se non dopo l'aggiunta al suolo di 200 mg kg^{-1} di Zn. Quindi, con le ulteriori aggiunte, si nota un incremento significativo, sia del contenuto totale di Zn, sia della percentuale dell'elemento presente in soluzione in forma libera Zn^{2+} ($r \geq 0.93$, $p < 0.001$). Tale percentuale, nei suoli P1, P2 e C, dopo aggiunta di 1000 mg kg^{-1} di Zn raggiunge, rispettivamente, valori del 95, 65 e 71% del contenuto totale di Zn in soluzione. Le quantità totali di Zn in soluzione sono notevolmente più basse delle quantità aggiunte, il che significa che i suoli studiati sono caratterizzati da un'elevata capacità di trattenere lo Zn. Le quantità di Zn libero e totale in soluzione risultano ben correlate con il contenuto di Zn estratto nella frazione HOAc-estraibile ($p < 0.05$, $r \geq 0.84$), che, tuttavia, è notevolmente maggiore. Pertanto, la frazione HOAc-estraibile sembra costituita principalmente da forme scambiabili, e solo in piccola parte da forme solubili.

Il pH subalcalino e l'elevata CSC svolgono, presumibilmente, un ruolo significativo nel ridurre la concentrazione di Zn in soluzione. Il pH della soluzione del suolo risulta inversamente correlato con le quantità di Zn totale e Zn^{2+} libero in fase liquida ($r \leq -0.60$, $p < 0.01$), suggerendo un'influenza del pH sulla ripartizione dello Zn tra fase solida e fase liquida. Come osservato da diversi autori, infatti, la solubilità dello Zn diminuisce al crescere del pH, per effetto del pH del suolo sul coefficiente di ripartizione solido:liquido K_d (Anderson e Christensen, 1988; Buchter *et al.*, 1989; Msaky e Calvet, 1990; Stahl e James, 1991; Pardo e Guadalix, 1996; Janssen *et al.*, 1997). Diversi autori hanno suggerito che lo Zn venga adsorbito dalle superfici di ossidi di Fe Mn, minerali argillosi, materiali allofanici e sostanza organica (Abd-Elfattah e Wada, 1981; Cavallaro e McBride, 1984; Hickey e Kittrick, 1984). Lo Zn, inoltre, può essere coinvolto anche in reazioni di adsorbimento specifico (Kiekens, 1995), cui possono contribuire siti di adsorbimento pH-dipendenti (Maes, 1973; Van Der Weijden, 1975). Kiekens (1980) ha anche effettuato studi sulla reversibilità della reazione di scambio tra Ca e Zn ed ha osservato che un'elevata percentuale di Zn risultava fissata dal suolo in maniera irreversibile, in conseguenza dell'adsorbimento dello ione Zn^{2+} e del desorbimento dello ione Ca^{2+} nel processo di scambio $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. I risultati ottenuti sui suoli della valle della Solofrana, in accordo con gli studi citati, mostrano un'elevata capacità di adsorbimento dello Zn. Un ruolo chiave nell'adsorbimento selettivo dello Zn da parte dei

suoli studiati potrebbe essere giocato dal pH subalcalino, dall'elevata CSC e dallo scambio $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. È presumibile che parte dello Zn venga fissato al suolo in maniera irreversibile. Quest'ipotesi potrebbe spiegare anche perchè le quantità di Zn misurate in fase liquida siano estremamente basse rispetto alle quantità di tale elemento aggiunte al suolo.

La bioluminescenza di *Escherichia coli* HB101 pUCD607 è inversamente correlata con le quantità di Zn aggiunte al suolo ($r < -0.92$, $p < 0.001$) e con lo Zn totale ($r < -0.96$, $p < 0.001$) e libero ($r < -0.96$, $p < 0.001$) in soluzione.

La bioluminescenza, nei campioni di suolo non trattati con aggiunte di Zn, è molto elevata (80-105%). In seguito all'aggiunta di 100 e 200 mg kg^{-1} di Zn al suolo, cui non corrisponde un contenuto apprezzabile di Zn libero in soluzione, la bioluminescenza di *Escherichia coli* HB101 pUCD607 risulta ancora elevata ed, anzi, generalmente maggiore di quella misurata nei campioni non trattati. Tale effetto, con molta probabilità, è dovuto ad una maggiore disponibilità di nutrienti, tra cui i cationi alcalini ed alcalino-terrosi, rilasciati in soluzione in seguito al desorbimento dovuto alla competizione con lo Zn per i siti di scambio. Con l'aggiunta al suolo di quantità di Zn più elevate, si osserva una riduzione della bioluminescenza. Fa eccezione il campione del suolo P1 in cui all'aumento della quantità di Zn aggiunto da 200 a 400 mg kg^{-1} corrisponde un incremento della bioluminescenza. In tale campione, dopo aggiunta di 400 mg kg^{-1} di Zn, la quantità totale e le forme libere dell'elemento in soluzione sono ancora molto basse, e, quindi, gli effetti negativi sulla popolazione microbica sono, presumibilmente, ancora piuttosto limitati, mentre gli effetti benefici della liberazione ulteriore di nutrienti sono ancora rilevanti.

In accordo con quanto trovato in letteratura (Knight *et al.*, 1998; McGrath *et al.*, 1999; Chaudri *et al.*, 2000; Ritchie *et al.*, 2001), di tutto lo Zn presente in soluzione è la forma libera Zn^{2+} che sembra risultare tossica per la popolazione microbica.

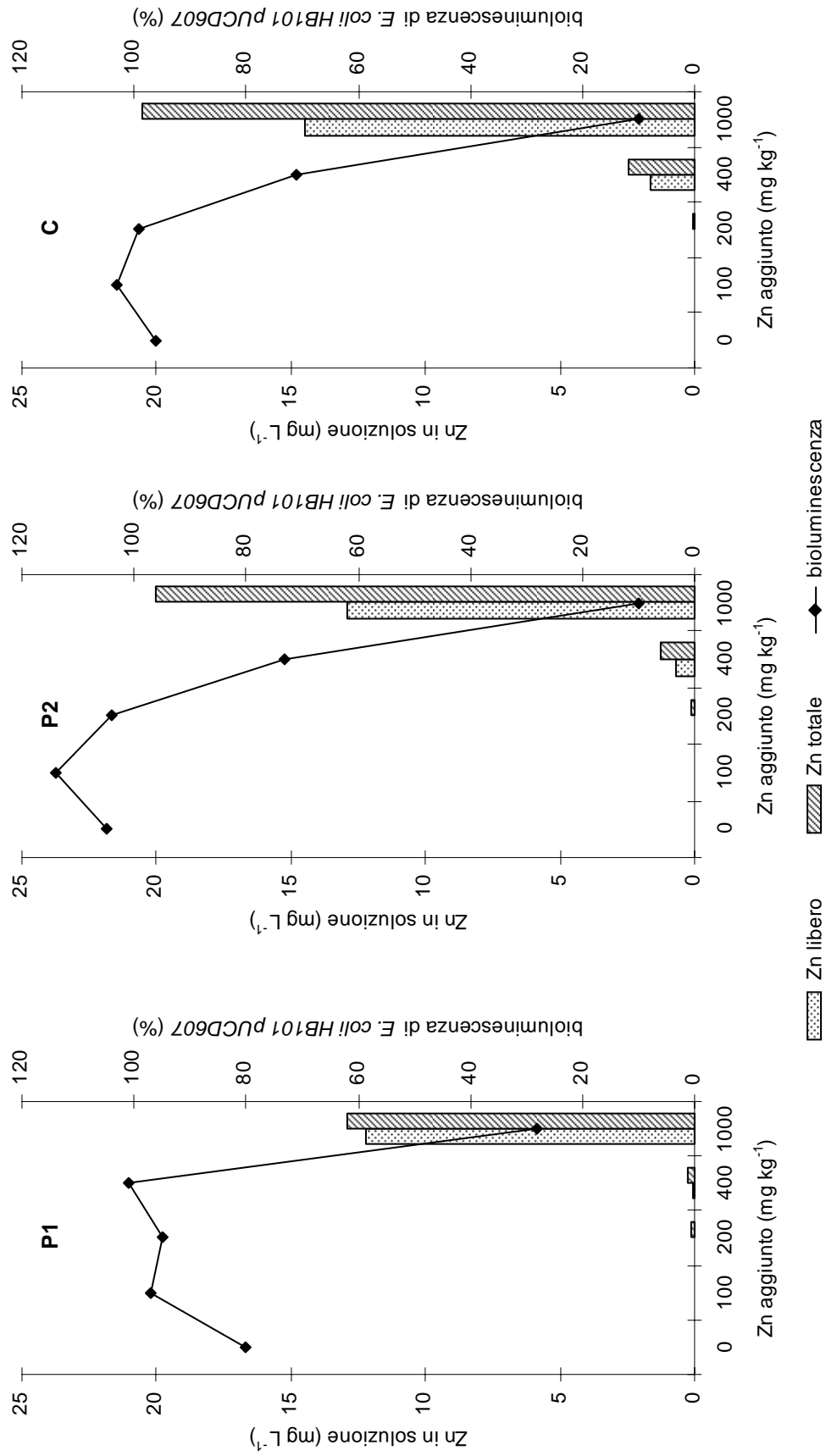


Figura 5.29. Concentrazioni di Zn totale e di Zn libero (Zn^{2+}) in soluzione e bioluminescenza di *Escherichia coli* HB101 pUCD607, prima e dopo le aggiunte di Zn, nei suoli P1, P2 e C.

6. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

I suoli della Valle del torrente Solofrana, soggetti ad inondazioni e ad irrigazioni con acque inquinate, sono risultati contaminati da Cr e Cu, il cui contenuto totale nei suoli studiati raggiunge, rispettivamente, 378 e 229 mg kg⁻¹. Il diverso contenuto totale dei due elementi in traccia in suoli soggetti a numero crescente di inondazioni, in un suolo controllo e nel sedimento suggerisce che i due contaminanti abbiano due origini distinte. L'arricchimento in Cr del suolo è imputabile alla deposizione di sedimenti fluviali contaminati dai reflui delle conerie, mentre l'arricchimento in Cu è attribuibile all'impiego nelle pratiche agricole di prodotti contenenti tale elemento. Le esondazioni del torrente Solofrana, oltre ad arricchire i suoli in Cr, influiscono anche su alcune proprietà fisico-chimiche del suolo, quali tessitura, contenuto di sostanza organica e di carbonati.

Le estrazioni chimiche sequenziali indicano che, nei suoli e nei sedimenti contaminati, il Cr ed il Cu di origine antropica si associano in prevalenza alla componente organica ed alla frazione organo-minerale del suolo (frazione ossidabile), con valori, rispettivamente, fino al 73% ed al 48% del contenuto totale. Nei campioni non contaminati, in cui il contenuto totale di Cr e Cu risulta più basso, la percentuale di tali elementi presente nelle forme residue (frazione residua) è più elevata che nei suoli contaminati e raggiunge, rispettivamente, il 90% ed il 49% del totale. Le quantità di Cr e Cu presenti in forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati (frazione HOAc-estraibile) sono sempre trascurabili ($\leq 4\%$), mentre quelle legate agli ossidi di Fe e Mn facilmente riducibili (frazione riducibile) raggiungono valori dell'11% per il Cr e del 30% per il Cu.

Il contenuto totale di Cr nei sedimenti lungo il corso del torrente Solofrana è molto variabile, ed arriva fino a 1080 mg kg⁻¹, con un valore medio pari a 303 mg kg⁻¹. La percentuale associata alla frazione organo-minerale è più elevata in quei sedimenti il cui contenuto totale di Cr risulta maggiore.

I metalli associati alle frazioni HOAc-estraibile, riducibile ed ossidabile sono considerati reattivi, mentre i metalli associati alla frazione residua sono considerati inattivi chimicamente e biologicamente. La disponibilità biologica dei metalli, inoltre, decresce progressivamente col procedere delle estrazioni (Ure *et al.*, 2002).

Un esperimento condotto in laboratorio mediante aggiunta al suolo di quantità crescenti di Cr conferma che, nei suoli studiati, la frazione organo-minerale è quella cui l'elemento derivante da apporti antropici si lega prevalentemente.

Lo Zn è l'unico elemento in traccia che nei suoli e sedimenti studiati risulta associato alla frazione HOAc-estraibile in percentuali non trascurabili (fino al 12% del totale). Un esperimento di aggiunta al suolo di quantità crescenti di Zn, ha mostrato che l'elemento di origine antropica, nei suoli studiati, si associa prevalentemente alle frazioni riducibile ed HOAc-estraibile. Sebbene le estrazioni chimiche sequenziali indichino che, al crescere del contenuto totale di Zn, aumentano le quantità presenti in forme solubili, scambiabili e legate ai carbonati, tuttavia il contenuto totale di Zn misurato in soluzione è molto basso. Inoltre, è necessario l'apporto al suolo di quantità considerevoli dell'elemento, per raggiungere quantità di Zn^{2+} tali da avere un effetto tossico sulle popolazioni microbiche.

Osservazioni micromorfologiche di sezioni sottili di campioni indisturbati di suolo hanno evidenziato l'accumulo sulla superficie e nel suolo di materiali fini, portati dalle acque del torrente durante le esondazioni e dalle stesse acque impiegate a fini irrigui, ed hanno messo in evidenza un progressivo inglobamento dei sedimenti all'interno della matrice del suolo e la traslocazione in profondità di frazioni granulometriche fini, in concomitanza di flussi idrici rilevanti lungo il profilo del suolo.

La frazione granulometrica $< 2.0 \mu m$ risulta costituita da minerali primari, quali quarzo, feldspati e carbonati, da minerali argillosi di tipo 1:1 (caolinite, halloysite), 2:1 (illite, smectiti, vermiculiti) e 2:1:1 (cloriti), e da ossidi di Fe a scarso ordine cristallino, associati tra loro in diverse combinazioni. Tutti i minerali risultano presenti in piccole quantità. La frazione granulometrica $< 0.1 \mu m$ è costituita quasi interamente da proto-halloysite. Le estrazioni chimiche in ammonio ossalato ed in ditionito-citrato bicarbonato hanno dato indicazione della presenza di materiali allofanici nella frazione $< 2.0 \mu m$, ma la spettrometria FT-IR e l'analisi termica non hanno evidenziato la presenza di tali minerali a scarso ordine cristallino. Allo stesso tempo, entrambe le tecniche strumentali hanno messo in evidenza la presenza di proto-halloysite. Il confronto dei risultati ottenuti con le diverse metodologie induce, pertanto, ad ipotizzare che l'Al ed il Si estratti chimicamente siano attribuibili non ad allofani ed imogolite, ma, piuttosto, ad una parziale dissoluzione di minerali debolmente cristallizzati, presumibilmente proto-halloysite (Wada e Kakuto, 1985).

La microanalisi al SEM/WDS ha indicato che più del 50% del contenuto totale di Cr e Cu presenti in suoli e sedimenti risulta associato alla frazione $< 2.0 \mu m$. Le quantità di Cr e Zn, ed in qualche caso anche di Cu, nella frazione $< 0.1 \mu m$, risultano ancora più alte di quelle misurate nella frazione $< 2.0 \mu m$. Tenuto conto delle concentrazioni elevate di elementi in traccia nella frazione $< 0.1 \mu m$, e considerate le dimensioni colloidali delle particelle costituenti tale frazione, non va sottovalutata l'ipotesi di un possibile lento trasporto in

profondità dei metalli in traccia ad essa associati. L'osservazione al microscopio ottico e la microanalisi al SEM/WDS delle sezioni sottili di suolo, infatti, hanno evidenziato fenomeni di traslocazione di materiali fini e dei metalli in traccia ad essi associati nei primi centimetri della superficie del suolo. Non sono state trovate, invece, evidenze di trasporto a più elevate profondità di metalli associati alle frazioni fini. Ciò non esclude, tuttavia, che nel lungo periodo, in seguito a periodici e rilevanti flussi idrici lungo il profilo, possa verificarsi una lenta ma progressiva traslocazione di metalli i traccia associati a colloidali anche ad elevate profondità.

BIBLIOGRAFIA

- Abd-Elfattah A., Wada K., 1981. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *Journal of Soil Science* 32, 271-283.
- Adamo P., Colombo C., Terribile F., De Santo A., 1999. Degradation processes in volcanic soils. Heavy metal pollution land mismanagement. pp. 24-47. In Joint Meeting WG3/4 Cost action 622. Napoli 27-30 may.
- Adamo P., Arienzo M., Bianco M.R., Violante P., 2001. Impact of land use and urban runoff on the contamination of the Sarno river basin in Southwestern Italy. *Water, Air and Soil Pollution* 131, 36-45.
- Adamo P., Denaix L., Terribile F., Zampella M., 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). *Geoderma* 117, 347-366.
- Adamo P., Dudka S., Wilson M.J., McHardy W.J., 1996. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environmental Pollution* 91 (1), 11-19.
- Alloway B.J., 1995.a. Soil processes and the behaviour of metals. pp.11-37. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*, 2nd ed. Blackie Academic and Professional, London.
- Alloway B.J., 1995.b. The origin of heavy metals in soils. pp.38-57. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*, 2nd ed. Blackie Academic and Professional, London.
- Anderson P.R., Christensen T.H., 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of Soil Science* 39, 15-22.
- Angelone M., Bini C., 1992. Trace elements concentrations in soils and plants of western Europe. pp. 19-60. In Adriano, D.C., editor. *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

- Arduino E., Barberis E., 2000. Metodo XV.3. Determinazione del fosforo assimilabile. In: Violante, P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. FrancoAngeli Editore, Roma. XV, pp. 16-20.
- Auricchio C., Gianfagna A., 2005. Microanalisi. In: Adamo P. (Ed.), Metodi di analisi mineralogica del suolo. FrancoAngeli Editore, Roma. XVI, pp.1-37.
- Baath E., 1989. Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water Air and Soil Pollution* 47, 335-379.
- Bartlett R., James B., 1979. Behavior of Chromium in Solis: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality* 8, 31-35.
- Basile G., Palmieri F., Violante P., 1985. Il fiume Sarno: valutazione delle variazioni dell'inquinamento. Università degli studi di Napoli Federico II. Istituto di Chimica Agraria. Convegno Nazionale. Inquinamento idrico e conservazione dell'Ecosistema. Vico Equense 22-23 febbraio, pp. 258-293.
- Benedetti A., Trinchera A., Falchini L., Vittori Antisari L., 2000.a. Metodo XIV.2. Mineralizzazione Kjeldahl all'idrogeno perossido. In: Violante P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. Francoangeli Editore, Roma. XIV, pp.10-11.
- Benedetti A., Trinchera A., Falchini L., Vittori Antisari L., 2000.b. Metodo XIV.3. Determinazione dell'azoto totale per distillazione secondo Kjeldahl. In: Violante P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. Francoangeli Editore, Roma. XIV, pp.12-15.
- Boero V., 2000. Metodo V.1. Determinazione del "calcare totale". In: Violante P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. Francoangeli Editore, Roma. V, pp.5-8.
- Bonifacio E., Falsone G., 2005. Rimozione di carbonati, sostanza organica ed ossidi di ferro. In: Adamo P. (Ed.), Metodi di analisi mineralogica del suolo. FrancoAngeli Editore, Roma. III, pp. 1-7.

- Bordas F., Bourg A.C.M., 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water, Air and Soil Pollution*, 103, 137.
- Bowen H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press. London.
- Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1-18.
- Bremner J.M., 1996. Nitrogen-Total. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3 - Chemical Methods*. SSSA Book Series no. 5, SSSA-ASA, Madison, WI, USA, pp. 1085-1121.
- Broekaert J.A.C., Gucer S., Adams F., 1990. Metal speciation in the environment. *Proc. NATO Adv. Study Inst. Cesme, Turkey 9-29 October 1989*, Springer, Berlin.
- Brookes P.C., McGrath S.P., 1984. The effects of metal-toxicity on the size of soil microbial biomass. *Journal of Soil Science* 35, 341-346.
- Brummer G.W., Gerth J., Herms U., 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* 149, 382-398.
- Buchter B., Davidoff B., Amacher M.C., Hinz C., Iskandar I.K., Selim H.M., 1989. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. *Soil Science* 148, 370-379.
- Buffle J., Leppart G.G., 1995. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environmental Science and Technology* 29 (9), 2169-2175.
- Buondonno A., Coppola E., 2005. Metodi di dissoluzione selettiva. In: Adamo P. (Ed.), *Metodi di analisi mineralogica del suolo*. FrancoAngeli Editore, Roma. VI, pp.1-15.

- Cairns J.Jr., 1986. What is meant by validation of predictions based on laboratory toxicity tests? *Hydrobiologia* 137, 271-278.
- Cairns J.Jr., Pratt J.R., 1989. The scientific basis of bioassays. *Hydrobiologia* 188/189, 5-20.
- Cassa del Mezzogiorno, 1983. *Idrogeologia dell'Italia centro-meridionale. Progetti speciali per gli schemi idrici del Mezzogiorno*, 4/2, Roma.
- Cavallaro N., McBride M.B., 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. *Soil Science Society of America Journal* 48, 1050-1054.
- Celico P., 1978. Schema idrogeologico dell'Appennino carbonatico centro-meridionale. In *Memoriale e Note di Geologia Applicata*, vol. XIV, Napoli.
- Celico P., Malafronte A., Piscopo V., 1991. Bilancio idrologico e idrodinamico della piana del Sarno (SA). 1° Convegno Nazionale Giovani Ricercatori in Geologia Applicata, Gargnano (BS), ottobre 1991.
- Chao T.T., Zhou L., 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal* 47, 225-232.
- Chaudri A.M., Knight B.P., Barbosa Jefferson, V.L., Preston S., Paton G.I., Killham K., Coad N., Nicholson F.A., Chambers B.J., McGrath S.P., 1999. Determination of acute Zn toxicity in pore water from soils previously treated with sewage sludge using bioluminescence assays. *Environmental Science and Technology* 33, 1880-1885.
- Chaudri A.M., McGrath S.P., Giller K.E., Rietz E., Sauerbeck D.R., 1993. Enumeration of indigenous *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolii* in soils previously treated with metal-contaminated sewage sludge. *Soil Biology and Biochemistry* 25, 301-309.
- Childs C.W., 1985. Towards understanding soil mineralogy II. Notes on ferrihydrite. New Zealand Soil Bureau Laboratory Report CM7, DSIR, New Zealand.

- Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J., Kay J., 1996. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *Journal of Environmental Quality* 25, 69-79.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F., 2001. Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude in situ. *Sciences de la Terre et des planètes/Earth and Planetary Sciences* 332, 657-663.
- Clark C.J., McBride M.B., 1984. Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on allophane and imogolite. *Clays and Clay Minerals* 32, 300-330.
- Clevenger T.E. 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water Air Soil Pollution* 50, 241–254.
- Comando carabinieri per la tutela dell'ambiente, 2004. Campagna cuoio concerie 2003-2004.
- Commissione parlamentare d'inchiesta sulle cause dell'inquinamento del fiume Sarno, 2005. Relazione intermedia sull'attività svolta. Atti parlamentari. Senato della Repubblica.
- Consorzio di Bonifica Integrale dell'Agro Sarnese Nocerino, 1996. Carta delle aree esondate dell'Agro Sarnese Nocerino. Conference on “Situazioni e prospettive del Consorzio di Bonifica Integrale e ruoli di contribuenza extragricola”. Nocera Inferiore, 15 luglio 1996.
- D'Aponte T., 1979. La piana del Sarno: le trasformazioni dell'assetto territoriale. Università degli studi di Napoli Federico II. Istituti di Geografia e di Geografia Economica, Napoli.
- Dahlgren R.A., 1994. Quantification of allophane and imogolite. In: *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. SSSA Miscellaneous Publications, SSSA, Madison, WI, pp. 430-450.
- Davidson C.M., Ferreira P.C.S., Ure A.M., 1999. Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 363, 446-451.

- Davis A., Olsen R.L., 1995. The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface. *Ground Water* 33(5), 759-768.
- De Vivo B., Lima A., Albanese, S., Cicchella, D., 2003. Atlante di geochimica ambientale della Regione Campania. Dipartimento di Geofisica e Vulcanologia, Università di Napoli Federico II.
- Donisa C., Steinnes E., Mocanu R., Rusu C., 1999. Organo-metallic complexes with major and minor elements in some andic soils from the North-Western Carpathians (Romania). In: Wenzel, W.W., Adriano, D.C., Alloway, B., Doner, H.E., Keller, C., Lepp, N.W., Mench, M., Naidu, R., Pierzynski, G.M. (Eds.), *Proceeding of extended abstracts. 5th International Conference on the biogeochemistry of trace elements*. July, 11-15. 1999. Vienna, Austria. Vol.I, pp. 386-387.
- Douglas L.A., Fiessinger F., 1971. Degradation of clay minerals by H₂O₂ treatments to oxidize organic matter. *Clays and Clay Minerals* 19, 67-68.
- E.N.E.A. 1991. Bacino idrografico del fiume Sarno. Relazione concernente lo studio sullo stato delle condizioni ambientali. Istruttoria per la dichiarazione di area ad elevato rischio ambientale.
- Essington M.E., Mattigod S.V., 1991. Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. *Soil Science Society of America Journal* 55, 350-356.
- Farmer V.C., Mitchell B.D., 1963. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. *Soil Science* 96, 221-229.
- Finetti I., Morelli C., 1974. Esplorazione sismica a riflessione dei Golfi di Napoli e Pozzuoli. *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata*.
- Fitzpatrick E.A., 1984. *Micromorphology of soils*. Chapman and Hall, London, pp. 433.

- Förstner U., 1985. Chemical forms and reactivities of metals in sediments. pp. 1-31. In Leschber R., Davis R.A., e L'Hemite P. (Eds.). Chemical methods for assessing bioavailable metals in sludges and soils. Elsevier, London.
- Gessa C., Ciavatta C., 2000. Determinazione della capacità di scambio cationico con bario cloruro e trietanolammina. In: Violante, P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. FrancoAngeli Editore, Roma. XIII, pp.11-14.
- Gounaris V., Andreson P.R., Holsen T.M., 1993. Characteristic and environmental significance of colloids in landfill leachate. *Environmental Science and Technology* 27 (7), 1381-1387.
- Grove J.H., Ellis J.B., 1980. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. *Soil Science Society of America Journal* 44, 238-242.
- Hall E.A.H. 1990. Biosensors. Milton Keynes, Biotechnology series, Open University Press.
- Harada Y., Inoko A., 1977. The oxidation products formed from soil organic matter by hydrogen peroxide treatment. *Soil Science and Plant Nutrition* 23, 513-521.
- Hickey M.G., Kittrick J.A., 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*. 13, 372-376.
- Holm P.E., Christensen T.H., Tjell J.C., McGrath S.P., 1995. Speciation of cadmium and zinc with applications to soil solutions. *Journal of Environmental Quality* 24, 183-190.
- Holmgren G.G.S., 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society of America Proceedings* 31, 210-211.
- Janssen R.P.T., Peijnenburg W.J.G.M., Posthuma L., van denHoop M.A.G.T., 1997. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 2470-2478.

- Jemma F., 1992. Telerilevamento e G.I.S. per l'ambiente: una sperimentazione nel bacino del fiume Sarno. Università degli studi di Napoli Federico II. Dipartimento di Pianificazione e Scienza del Territorio, Napoli.
- Kabata-Pendias A., 1993. Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry Suppl.* Issue 2, 3-9.
- Kabata-Pendias A., 2001. Trace elements in soils and plants, 3rd ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL.
- Kaplan D.I., Sumner M.E., Bertsch P.M., Adriano D.C., 1996. Chemical conditions conducive to release of mobile colloids from ultisol profiles. *Soil Science Society of America Journal* 60, 269-272.
- Kersten M., 2002. Speciation of trace metals in sediments. pp.301-321. In: Ure A., Davidson C.M., 2002 (Eds.). *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell, Oxford.
- Kersten M., Förstner U., 1987. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implications for the study of early diagenetic processes. *Mar. Chem.* 22, 299.
- Kiekens L., 1980. Adsorptieverschijnselen van zware metalen in gronden. Doctoral Thesis, Gent.
- Kiekens L., 1995. Zinc. In: *Heavy metals in soils*, 2nd ed. Alloway B.J. Ed. Blackie Academic and Professional, London. Pp. 284-305.
- Knight B.P., McGrath S.P., Chaudri A.M., 1997. Biomass carbon measurements and substrate utilization patterns of microbial populations from soils amended with cadmium, copper and zinc. *Applied Environmental Microbiology* 63, 39-43.
- Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M., 1999. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy* 66, 121-193.

- Lakanen E. ed Erviö R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agr. Fehn.* 123, 223-232.
- Leita L., Petruzzelli G. 2000. Indice di disponibilità di cadmio, nichel, piombo, rame e zinco in suoli acidi. In: Violante P. (Ed.), *Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo*. Francoangeli Editore, Roma. XII, pp.11-17.
- Lepp N.W., Edwards R., Jones K.C., 1995. Other less abundant elements of potential environment significance. pp. 306-352. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional, London. U.K.
- Liang L., McCarthy J.F., 1995. Colloidal transport of metal contaminants in groundwater. pp. 87-112. In: Allen H.E. *et al.* (Ed.), *Metal speciation and contamination of soils*. Lewis Publisher, Boca Raton, FL.
- Loeppert R.H., Suarez D.L, 1996. Carbonate and gypsum. In: Sparks D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3 - Chemical Methods*. SSSA Book Series no. 5, SSSA-ASA, Madison, WI, USA, pp.437-474.
- Maes A., 1973. Ion exchange of some transition metal ions in montmorillonites and synthetic faujasites. Doctoral Thesis, Louvain.
- MAFF. 1986. Advice on avoiding pollution from manures and other slurry wastes. MAFF Booklet 2200. MAFF Publications, London.
- Manzo G., 1999. *Chimica e tecnologia del Cuoio*. Media Service Edizioni. Marnate (VA).
- Marchetti R. 1998. *Ecologia applicata*. Città Studi Edizioni, Torino.
- Martin R.T. 1954. Calcium oxalate formation in soil from hydrogen peroxide treatment. *Soil Science* 77, 143-145.

- Mattigod S.V., Page A.L., and Thornton I. 1986. Identification of some trace element minerals in a mine-waste contaminated soil. *Soil Science Society of America Journal* 50, 254-258.
- McCarthy J.F., Zachara J.M., 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology* 23, 496-502.
- McGrath S.P., 1995. Chromium and nickel. pp. 152-178. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional, London. U.K.
- McGrath S.P., Knight B., Killam K., Preston S., Paton G.I. 1999. Assessment of the toxicity of metals in soils amended with sewage sludge using a chemical speciation technique and a lux-based biosensor. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 659-663.
- McGrath S.P., Sanders J.R., Shalaby M.H., 1988. The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper. *Geoderma*. 42, 177-188.
- Mecella G. e Scandella P. 2000. Determinazione della granulometria per setacciatura ad umido e sedimentazione (Metodo della pipetta). In: Violante P. (Ed.), *Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo*. Francoangeli Editore, Roma. II, pp.18-23.
- Mehra O.P., Jackson N.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7th Conf., 317-327.
- Mills W.B., Liu S., Fong F.K., 1991. Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media. *Ground Water* 29, 199-208.
- Ministero dell'Ambiente. 1999. D.M. 471/99, Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5/2/1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni. In *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*. 15 dicembre 1999, n.293. S.O.

- Msaky J.J., Calvet R., 1990. Adsorption behaviour of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Science* 150, 513-522.
- Nodvin S.C., Driscoll C.T., Likens G.E., 1986. Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil. *Soil Science* 142, 27-35.
- Oliveri Del Castillo A. 1966. Considerazioni gravimetriche sul bacino eruttivo e sedimentario campano. *Ann. Oss. Ves., S. VI, vol. 8, Napoli*.
- Olsen S.R., Cole C.V., Watanabe F.S., Dean L.A. 1954. Estimation of available phosphorous in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA circular 939. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.*
- Ortolani F., Aprile F. 1978. Nuovi dati sulla struttura della Piana Campana a sud-est del Fiume Volturno. *Boll. Soc. Geol. It.* 97, 591-608.
- Ortolani F., Aprile F. 1985. Principali caratteristiche stratigrafiche e strutturali dei depositi superficiali della Piana Campana. *Boll. Soc. Geol. It.* 104, 195-206.
- Ouyang Y., Shinde D., Mansell R.S., Harris W., 1996. Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: a review. *Crit. Rev. Environmental Science and Technology* 26, 189-204.
- Palmer C.D., Wittbrodt P.R., 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environmental Health Perspectives* 92, 25-40.
- Pardo M.T., Guadalix M.E., 1996. Zinc sorption-desorption by two Andepts: effect of pH and support medium. *European Journal of Soil Science*. 47, 257-263.
- Parfitt R.L. 1990. Allophane in New Zealand – a review. *Australian Journal of Soil Research*. 28, 343-360.

- Parfitt R.L., Furkert R.J., Henmi T. 1980. Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra. *Clays and Clay Minerals*. 28, 328-334.
- Paton G.I., Campbell C.D., Glover L.A., and Killham K. 1995.a. Assessment of bioavailability of heavy metals using lux modified constructs of *Pseudomonas fluorescens*. *Lett. Appl. Microbiol.* 20, 52-56.
- Paton G.I., Palmer G., Burton M., Rattray E.A.S., McGrath S.P., Glover L.A., and Killham K. 1997.a. Development of an acute and chronic ecotoxicity assay using lux-marked *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolii*. *Lett. Appl. Microbiol.* 24, 296-300.
- Paton G.I., Palmer G., Kindness A., Campbell C.D., Glover L.A., and Killham K. 1995.b. The use of luminescence-marked bacteria to assess toxicity of malt whisky distillery effluent. *Chemosphere*. 31, 3217-3224.
- Paton G.I., Rattray E.A.S., Campbell C.D., Meussen H., Cresser M.S., Glover L.A., and Killham K. 1997.b. Use of genetically modified microbial biosensors for soil ecotoxicity testing. pp. 397-418. In Pankhursts C.S., Doube B., Gupta V., (Eds.), *Bioindicators of soil health*. CAB International, Wallingford, UK.
- Plus W.R., Powell R.M., 1992. Transport of inorganic colloids through natural aquifer material: implications for contaminant transport. *Environmental Science and Technology* 26, 614-621.
- Pueyo M., Rauret G., Lück D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller Ph., López-Sánchez J.F. 2001. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure . *J. Environ. Monit.* 3, 243-250.
- Rajan S.S.S., 1978. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil Science Society of America Journal* 42, 39-44.
- Riffaldi R., e Levi-Minzi R. 1989. Il controllo degli inquinamenti in agricoltura: gli inquinanti inorganici. pp.568-577. In Sequi P. (Ed), *Chimica del suolo*. Pàtron Editore, Bologna.

- Ritchie J.M., Cresser M., Cotter-Howells J., 2001. Toxicological response of a bioluminescent microbial assay to Zn, Pb and Cu in an artificial soil solution: relationship with total metal concentrations and free ion activities. *Environmental Pollution*. 114, 129-136.
- Russell J.D., Fraser A.R., 1994. Infrared methods. In: Wilson M.J. (Ed.), *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, London. pp. 13-67.
- Ryan J.N., Elimelech M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 1-56.
- Schwertmann, S., 1964. The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* 105, 194-201.
- Sequi P. e De Nobili M. 2000.a. Determinazione del carbonio organico. In: Violante P. (Ed.), *Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo*. Francoangeli Editore, Roma. VII, pp.18-24.
- Sequi P. e De Nobili M. 2000.b. Determinazione del carbonio totale o organico e dell'azoto totale con analizzatore elementare. In: Violante P. (Ed.), *Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo*. Francoangeli Editore, Roma. VII, pp.6-10.
- Shoji S., T. Ono, 1978. Physical and chemical properties and clay mineralogy of Andosols from Kitakami. *Japanese Soil Science* 126, 297-312.
- Singer A., Zarei M., Lange F.M., Stahr K., 2004. Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights. *Geoderma* 123, 279-295.
- Soil Survey Staff, 1998. *Keys to soil Taxonomy*. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service (USDA). Washington, pp. 22-23.

- Stahl R.S., James B.R., 1991. Zinc sorption by B horizon soils as a function of pH. *Soil Science Society of America Journal*. 55, 1592-1597.
- Stollenwerk K.G., Grove D. B., 1985. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *Journal of Environmental Quality* 14, 150-155.
- Terribile F., Di Gennaro A., 1996. Rapporto conclusivo U.O.T. Convenzione Regione Campania. Carta dei suoli (1:50.000) dell'Agro Nocerino Sarnese.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.* 51, 844-851.
- Thomson E.A., Luoma S.N., Cain D.J., Johansson C., 1980. The effect of sample storage on the extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and organic materials from oxidized estuarine sediments. *Water, Air and Soil Pollution*. 14, 215.
- Ufficio Idrografico e Mareografico di Napoli. 1970-1995. Annali idrologici. Bacini con foce al litorale tirrenico dal Garigliano al Busento. Servizi Tecnici Nazionali. Presidenza del Consiglio dei Ministri. Istituto Poligrafico dello Stato, Roma.
- Ure A., Quevauviller H., Muntau H., and Griepink B. 1993.a. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the CEC. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* 51, 135-151.
- Ure A., Quevauviller H., Muntau H., and Griepink B. 1993.b. Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. *Chemical Analysis. BCR information. Commission of the European Communities, Luxembourg.*
- Ure, A., Davidson, C.M., 2002. Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction. pp.265-300. In: Ure A., Davidson C.M. (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell, Oxford.

Van Der Weijden C.H., 1975. Report 221, Reactor Centrum Nederland, Petten.

Violante A., Adamo P., 2000.a. Determinazione del ferro, dell'alluminio, del manganese e del silicio estraibili in ditionito-citrato. In: Violante P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. FrancoAngeli Editore, Roma. IX, pp. 16-18.

Violante A., Adamo P., 2000.b. Determinazione del ferro, dell'alluminio e del silicio estraibili in ammonio ossalato acido. In: Violante P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. FrancoAngeli Editore, Roma. IX, pp. 22-23.

Violante P. 2002. Chimica del suolo e nutrizione delle piante. Edagricole Calderini, Bologna.

Violante P., Adamo P. 2000. Determinazione del grado di reazione (pH). In: Violante P. (Ed.), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. Francoangeli Editore, Roma. III, pp.10-13.

Wada K., 1989. Allophane and imogolite. In: Dixon J.B., Weed S.B. (Eds.), Minerals in soil environments, 2nd ed. SSSA, Madison, WI, pp. 1051-1087.

Wada K., Kakuto Y., 1985. Embryonic halloysites in Ecuador soils derived from volcanic ash. Soil Science Society of America Journal 49, 1309-1318.

Walkley A., Black I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37, 29-38.

Yong R.N., Warkentin B.P. 1966. Introduction to soil behaviour. Macmillan Co. New York.

Zachara J.M., Ainsworth C.C., Cowan C.E., Resch C.T., 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. Soil Science Society of America Journal 53, 418-428.

Zachara J.M., Cowan C.E., Schmidt R.L., Ainsworth C.C., 1988. Chromate adsorption by kaolinite. Clays and Clay Minerals 36, 317-326.

Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T., 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxihydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science and Technology* 21, 589-594.